UNTERSUCHUNGEN AN CHEMISCH UND ELEKTROLYTISCH ABGESCHIEDENEN KUPFERÜBERZÜGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
des
FACHBEREICHES CHEMIE
der
FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

vorgelegt von
Dipl.-Physiker Wolfgang Riedel
aus Halle a/Saale

1970

UNTERSUCHUNGEN AN CHEMISCH UND ELEKTROLYTISCH ABGESCHIEDENEN KUPFERÜBERZÜGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
des
FACHBEREICHES CHEMIE
der
FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

vorgelegt von
Dipl.-Physiker Wolfgang Riedel
aus Halle a/Saale

Tag der mündlichen Prüfung : 3.12.1970

1.Berichter: Prof. Dr. R. Hosemann

2.Berichter: Prof. Dr. H. Bradaczek

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
II.	Theoretischer Teil	
	1. Grundlagen der chemischen und elektrolytischen Metallabscheidung	2
	2. Struktur der Metallüberzüge	5
	3. Struktur- und gefügeempfindliche Eigenschaften	10
	4. Erholungserscheinungen	20
III.	Experimenteller Teil	
	1. Abscheidung der Überzüge	24
	2. Röntgenographische Untersuchungen	25
	3. Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen	30
	4. Untersuchung der struktur- und gefügeempfindlichen Eigenschaften	38
	4.1. Härte	38
	4.2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit	43
	4.3. Glanz	45
IV.	Diskussion der Ergebnisse	57
V.	Fehlerbetrachtung	62
VI.	Zusammenfassung	65
VII.	Literaturhinweise	66

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Elektrokristallisation von Metallen ist wegen ihrer großen technischen Bedeutung seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Während heute noch der Korrosionsschutz und die dekorative veredelnde Wirkung wesentliche Ziele der chemischen und elektrolytischen Oberflächenbehandlung sind, treten in der Zukunft immer mehr Gesichtspunkte in den Vordergrund, bei denen es darauf ankommt, die physikalischen und mechanisch-technologischen Eigenschaften der Werkstoffoberfläche in gewünschter Weise durch den Metallüberzug zu verändern.

Die elektrochemischen Grundlagen der Metallabscheidung aus flüssiger Phase wurden von I.N. STRANSKI (4) (10), W. KOSSEL (3) und R. KAISCHEV (8) formuliert und von M. VOLMER (11), H. GERISCHER (2) und H. FISCHER (6) erweitert.

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener polykristalliner Metallüberzüge von der Art des Elektrolyten und den Abscheidungsbedingungen abhängen, metallkundliche Untersuchungen über die Struktur und die Eigenschaften dieser Überzüge werden jedoch erst in neuerer Zeit durchgeführt.

Durch die analytische Betrachtung der trivalenten Zusammenhänge zwischen den Abscheidungsbedingungen, der Struktur und den Eigenschaften der Überzüge sollte es in der Zukunft möglich sein, Niederschläge für bestimmte Anwendungen mit definierten, optimalen Eigenschaften zu synthetisieren (Bild 1).

Aufbauend auf die Arbeit von H.BINDER (12) ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Struktur und die Eigenschaften chemisch und elektrolytisch abgeschiedener Kupferüberzüge bei Variation des Elektrolyttyps und der Abscheidungsbedingungen zu untersuchen. Insbesondere soll versucht werden, den von H. BINDER gefundenen Erholungseffekt von Glanzkupferüberzügen bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen zu untersuchen und zu deuten.

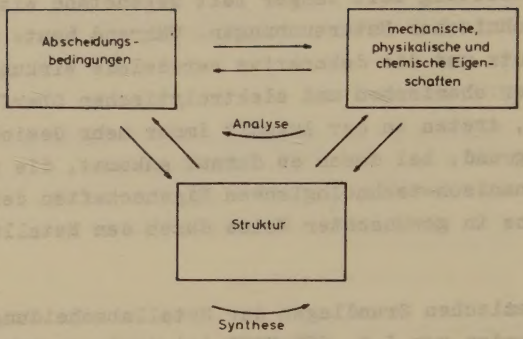


Bild 1: Trivalente Beziehungen zwischen den Eigenschaften, der Struktur und den Abscheidungsbedingungen der Niederschläge(nach (56)).

Allgemein sieht man heute die Gesamtheit aller Gitterbaufehler in einem Metall als Eigenspannungsquellen an (46). Durch Studium des Mechanismus der Erholung sollte es möglich sein, Informationen über die Art der Kristallbaufehler in stromlos und elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer zu erhalten.

II. Theoretischer Teil

II.1. Grundlagen der chemischen und elektrolytischen Metallabscheidung

In einem Elektrolyten, einem Leiter 2. Klasse, besteht bekanntlich eine relativ große Beweglichkeit der Ionen. Taucht man in diesen Elektrolyten zwei Metalle, die einmal positive Ladung (Anode) und einmal negative Ladung (Kathode) besitzen, so wandern die positiv geladenen Ionen zur Kathode, die negativ geladenen Ionen zur Anode. Die Entladung des Kathions K^{z+} an der Kathode verläuft nach einem Reaktionsschema

(1) $$K^{z+} + z\,e^- \rightleftharpoons K \quad .$$

Der Vorgang der kathodischen Metallabscheidung ist jedoch wesentlich komplizierter als es nach dieser einfachen Reaktionsgleichung erscheinen mag, da er sich aus verschiedenartigen differenzierten Teilvorgängen zusammensetzt (1). Relativ einfach ist die Metallabscheidung aus Lösungen einfacher Salze, wie bei der Kupferabscheidung aus einem schwefelsauren Elektrolyten, zu verstehen.

Das sich in diesem Elektrolyten befindende hydratisierte Metallion hat die gleiche Wertigkeit wie das freie Metallion. Es bewegt sich unter dem Einfluß des zwischen den beiden Elektroden angelegten elektrischen Feldes sowie durch Diffusion und Konvektion zur Kathode (Bild 2). In der Diffusionsschicht, in der

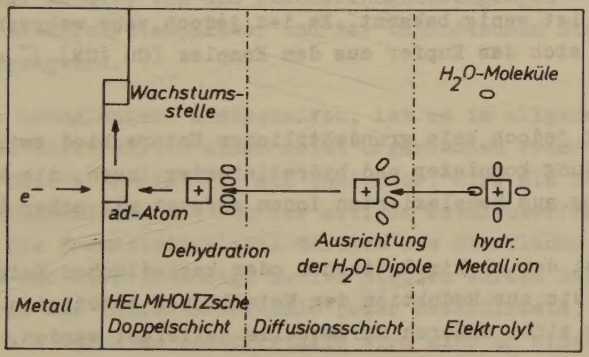


Bild 2: Schematische Darstellung der Elektrokristallisation.

Feldstärken bis zu 10^7 V.cm^{-1} herrschen, erfolgt eine Ausrichtung der locker gebundenen Hydrathülle, die Dehydratisierung geschieht vornehmlich im äußeren, diffusen Teil der HELMHOLZschen Doppelschicht. Das dehydratisierte Metallion gelangt zur Kathode, wird durch Aufnahme von Z Elektronen reduziert und wandert in Analogie zur Kristallwachstumstheorie von W. KOSSEL und I. STRANSKI (3) (4) als sogenanntes Ad-Atom an eine Wachs-

tumsstelle -- im günstigsten Fall an eine Halbkristallage -- und wird in das Metallgitter eingebaut (5).

Bei der Metallabscheidung aus Lösungen komplexer Salze, beispielsweise bei der Kupferabscheidung aus einem cyanidischen Elektrolyten, treten zusätzliche Probleme auf. In diesen Elektrolyten ist das abzuscheidende Metall an ein negativ geladenes komplexes Anion gebunden. Zwischen diesen Komplexionen und den einfachen Metallionen besteht zwar ein Dissoziationsgleichgewicht, das jedoch fast ausschließlich auf der Seite des beständigen Komplexes liegt. Die Konzentration der einfachen, hydratisierten Ionen liegt bei diesen Elektrolyten in der Gegend von 10^{-20}.

Über den Abscheidungsmechanismus aus cyanidischen Kupferelektrolyten, in denen normalerweise der Komplex $[Cu\ (CN)_4]^{3-}$ vorliegt, ist wenig bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß sich das Kupfer aus dem Komplex $[Cu\ (CN)_2]^-$ abscheidet (1).

Es besteht jedoch kein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Entladung komplexer und hydratisierter Ionen, die Metallabscheidung aus komplexierten Ionen erfolgt mit hoher Überspannung.
Während bei der elektrolytischen oder kathodischen Metallabscheidung die zur Reduktion der Metallionen benötigten Elektronen von einer äußeren Stromquelle geliefert werden, kommen die Elektronen in einem gesamtstromlosen oder chemischen Reduktionsbad von einem Reduktionsmittel R^{n+}. Das Reduktionsmittel oxydiert sich hierbei unter Abgabe von Elektronen

(2) $$R^{n+} \longrightarrow R^{(n+m)+} + m\ e^- \quad .$$

Die Elektronen reduzieren das Metallion zu dem Metall

(3) $$Me^{m+} + m\ e^- \longrightarrow Me \quad .$$

Der Übergang der entladenen Metallatome in den kristallinen Zustand ist bei allen Verfahren der Metallabscheidung aus wäß-

riger Phase das Endglied der Vorgänge, die sich an der Kathode abspielen. Wie bei einer Kristallisation aus einer Schmelze wird auch hier die Kristallisation zu polykristallinen Metallen durch Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt. Ein auf die aktive Oberfläche auftreffendes Metallion wird entladen und zum Ad-Atom. Die Beweglichkeit der Ad-Atome nimmt mit steigender Temperatur zu und je mehr Ad-Atome pro Zeit- und Flächeninhalt vorhanden sind, um so mehr stören sie sich gegenseitig. Ein durch Oberflächendiffusion bewegtes Ad-Atom baut sich dort in das Gitter ein, wo der Arbeitsaufwand zum Weiterbau des Kristallgitters am kleinsten ist, in eine noch unfertige Gitterebene, d.h. eine Halbkristallage (3) (4) oder Wachstums- oder Aktivstelle (6) (7) im wiederholbaren Schritt.

Aus dieser Sicht wird leicht verständlich, daß die Struktur abgeschiedener Metalle von den Abscheidungsbedingungen - beispielsweise der Elektrolyttemperatur und der kathodischen Stromdichte - abhängen wird.

Um Metalle hochglänzend abzuscheiden, ist es im allgemeinen notwendig, dem Elektrolyten einen meist organischen Fremdstoff zuzusetzen. Dieser Fremdstoff, ein Inhibitor, wird als Bestandteil der HELMHOLZ-Schicht von der aktiven Metalloberfläche adsorbiert. Die Fremdstoffmolekel belegen die Oberfläche jedoch lückenhaft und unvollständig, aktive Stellen werden bei der Belegung durch die Inhibitormoleküle (oder Molekülreste) bevorzugt (6). Das Wachstum des Kristalls wird also an einer anderen Stelle fortgesetzt. Die beabsichtigte, aber auch eine durch Verschmutzung des Elektrolyten unbeabsichtigte Inhibition, muß somit als weiterer die Elektrokristallisation beeinflussender Parameter genannt und diskutiert werden.

II.2. Struktur der Metallüberzüge

Die Bildung des metallischen Überzugs ist ein Kristallisationsvorgang, der von zahlreichen Faktoren beeinflußt wird. Die dabei auftretenden, vielgestaltigen strukturellen Erscheinungsformen sind teilweise schwer zu klassifizieren (1) (14).
H. FISCHER (6) unterscheidet nach der im Lichtmikroskop sicht-

baren Grobstruktur folgende 5 Wachstumstypen:

a) Feldorientierter Isolationstyp
b) Basisorientierter Reproduktionstyp
c) Zwillings-Übergangstyp
d) Feldorientierter Texturtyp
e) Unorientierter Dispersionstyp

Der Formtyp, den die verschiedenen Metalle bei der Elektrokristallisation annehmen, hängt neben der Metallart von der Elektrolytzusammensetzung und den Abscheidungsbedingungen ab.

Bei der elektrolytischen Kupferabscheidung beobachtet man ausnahmslos den basisorientierten Reproduktionstyp, den feldorientierten Texturtyp oder den unorientierten Dispersionstyp. Bei inhibierten Glanzkupferniederschlägen verschiebt sich das Gleichgewicht ganz zur Seite des unorientieren Dispersionstyps (6).

Elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer kristallisiert stets kubisch-flächenzentriert.
Je nach Elektrolyttyp und Abscheidungsbedingungen sind jedoch die Dichte, Art und Anordnung der in das Gitter bzw. an Korngrenzen des Überzugs eingebauten Fremdatome, Fremdmolekel oder Radikale verschieden. Fernerhin unterscheiden sich die mittleren Kristallitgrößen und die mittleren Gitterverzerrungen. Hierbei können die physikalischen Gitterbaufehler punktförmiger (Leerstelle, Zwischengitteratom), ein- und zweidimensionaler (Versetzung, Korngrenze) oder dreidimensionaler (dispergiertes Teilchen, Loch) Natur sein.
Während man über die chemischen Gitterbaufehler sowohl qualitativ als auch quantitativ Informationen erhalten kann, können die Kristallitgrößen und mittlere Gitterverzerrungen, die in erster Näherung ein Maß für die Summe der Dichte der physikalischen und chemischen Gitterfehler sind, röntgenographisch ermittelt werden.
Da die lokalen, durch Fremdstoffeinflüsse verursachten Spannungen mit dem Abstand r nach $1/r^3$ abfallen, die durch Versetzungen verursachten dagegen nur mit $1/r$, können die Verzerrun-

gen hauptsächlich der Wirkung der Versetzungen zugeordnet werden (56). Nimmt man maximale gegenseitige Trennung und minimale gegenseitige Beeinflußbarkeit der Versetzungen an, so kann ihre Dichte N nach der Formel von G.K. WILLIAMSON und R.E. SMALLMANN (57) bestimmt werden,

$$N = \frac{16 \cdot \bar{\varepsilon}^2}{\vec{b}^2} \quad , \tag{3a}$$

wobei $\vec{b}$ der BURGERS-Vektor, der Vektor der Versetzung ist.

Die theoretischen Grundlagen, die zur Bestimmung des mittleren "röntgenographischen Homogenitätsbereiches", der Kristallitgröße, und der mittleren Gitterverzerrungen der Überzüge verwendet werden, sind wie folgt ausgeführt:

Wie einfache Überlegungen zeigen, bewirken Mikroeigenspannungen σ, denen man nach dem HOOKEschen Gesetz

$$\sigma(\vec{r},i) = E(i) \cdot \varepsilon(\vec{r},i) \tag{4}$$

mit E = Elastizitätsmodul,
$\vec{r}$ = Ortskoordinaten (x,y,z),
i = Richtungskoordinaten (h,k,l)

Gitterverzerrungen ε zuordnen kann, Reflexverbreiterungen im DEBYE-SCHERRER-Diagramm.
In der Gl. (4) ist $E(i) = E_{hkl}$ der richtungsabhängige Elastizitätsmodul, der sich nach A. TAYLOR (32) für kubische Metalle als

$$E_{hkl}^{-1} = s_{11} - 2\,[\,(s_{11} - s_{12}) - \tfrac{1}{2}\, s_{44}\,]\, H_{hkl} \quad \text{mit} \tag{5}$$

$$H_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) \,/\, (h^2 + k^2 + l^2) \tag{6}$$

schreiben läßt. Die s_{ik} sind die bekannten elastischen Konstanten des Metalls. Unter der Annahme, daß in guter Näherung etwa gleichviel positive wie negative Spannungen vorkommen, ergibt sich:

$$\lambda = 2\, d_o (1 \pm \varepsilon) \sin(\vartheta + \Delta\vartheta) \quad \text{mit} \tag{7}$$

$$d = d_o \pm \Delta d = d_o (1 \pm \varepsilon) \quad \text{und} \quad \varepsilon = \Delta d / d$$

d_o ist der Netzebenenabstand des unverspannten Gitters, Δd die Netzebenenabstandsveränderung und $\Delta\vartheta$ die Reflexionswinkeländerung. Da $\sin(\vartheta \pm \Delta\vartheta) \approx \sin\vartheta \pm \Delta\vartheta\cos\vartheta$ und Δd klein gegenüber d bzw. d_o ist, folgt in ausreichender Näherung

$$(8) \qquad \Delta\vartheta = \pm\varepsilon \operatorname{tg}\vartheta = \pm \frac{\sigma}{E} \operatorname{tg}\vartheta .$$

Gitterverzerrungen oder Mikroeigenspannungen führen also zu Linienverbreiterungen, die proportional zum Betrag der Mikroeigenspannungen und zu $\operatorname{tg}\vartheta$ sind.
Die experimentell gefundene Linienbreite B eines Reflexes, die als Verhältnis Integralintensität zu Maximalintensität

$$(9) \qquad B = \frac{\int I(d^*)\,d\,d^*}{I(o)} \qquad \text{mit}$$

$$(10) \qquad d^* = 2 \sin\vartheta / \lambda$$

definiert ist, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der apparativ bedingten Linienbreite b und der präparativ bedingten Linienbreite ß. Es gilt

$$(11) \qquad B(d^*) = ß(d^*) \overset{\frown}{} b(d^*) ,$$

wobei das Faltungsprodukt zweier Funktionen f(x) und g(x) allgemein definiert ist als

$$(12) \qquad f(x) \overset{\frown}{} g(x) = \int f(y) \cdot g(x-y)\, dv_y .$$

Die Lösung der Gl. (11) ist gegeben durch

$$(13) \qquad ß(d^*) = \mathfrak{F}^{-1} \frac{\mathfrak{F} B(s^*)}{\mathfrak{F} b(d^*)} \qquad \text{mit}$$

$$(14) \qquad \mathfrak{F}^{-1} = \int dv_{d^*} \cdot e^{2 \cdot i \bar{x} d^*}$$

als inversen Faltungsoperator.
Da diese exakte Eliminierung von ß aus B und b durch die angegebene Inversfaltungsoperation mit relativ großen mathematischen Schwierigkeiten verbunden ist, wird die Trennung meist nach einfachen graphischen Methoden nach A.E. ALEXANDER, H.P.

KLUG (15) oder F.R.L. SCHÖNING, J.W. van NIEKERK und R.A.W. HAUL (16) durchgeführt.
Je nach Profilform addieren sich die integralen Breiten bei der Faltung Gl. (11) in unterschiedlicher Weise. W. VOGEL (17) hat hierüber eine Aufstellung über die vier einfachsten Profile angegeben. Da die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Profile zwischen dem LORENTZ^2- und dem LORENTZ-Typ liegen, wurde zur Bestimmung von ß aus B und b die LL^2-Kurve von W. VOGEL benutzt.

Die gesuchte "wahre" Linienbreite ß wird im wesentlichen durch den röntgenographischen Homogenitätsbereich des Kristallgitters, der Kristallitgröße, und die Mikroeigenspannungen bestimmt.

Die Trennung beider Einflüsse auf die Linienbreite kann durch die unterschiedliche Abhängigkeit beider Einflüsse mit dem Streuwinkel 2ϑ vorgenommen werden.
Nach P. SCHERRER (18) ist der Kristallitgrößeneinfluß proportional zu $1/\cos\vartheta$:

$$(15) \qquad \beta_K = \lambda / D \cdot \cos\vartheta$$

mit D = Kristallitgröße.

Analog zu Gl. (8) folgt für die Abhängigkeit der Linienbreite von den Mikroeigenspannungen

$$(16) \qquad \beta_S = 2 \bar{\varepsilon} \operatorname{tg}\vartheta .$$

Der Faktor 2 in der Gl. (16) ist durch die plausible Definition der halben Linienbreite als mittlere Gitterverzerrung bedingt.

Führt man über die bekannten Transformationsgleichungen

$$(17) \qquad \beta^* = \beta \cos\vartheta / \lambda \quad \text{und}$$

$$(18) \qquad d^* = 2 \sin\vartheta / \lambda$$

die reziproken Breiten β^* und die reziproken Netzebenenabstände d^* ein, so gilt:

$$(19) \qquad \beta_K^* = 1/D \quad \text{und}$$

$$(20) \qquad \beta_S^* = \bar{\varepsilon} \cdot d^*$$

Damit folgt in guter Näherung

$$(21) \qquad \beta^* = \beta_K^* + \beta_S^* = \bar{\varepsilon} d^* + \frac{1}{D} \quad .$$

Die Gl. (21) beschreibt im β^*-d^*-Koordinatensystem eine Gerade. Trägt man die reziproken Linienbreiten verschiedener Reflexe über deren reziproken Netzebenenabständen auf und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine Ausgleichsgerade, so erhält man aus der Steigung der Geraden eine Information über die mittlere Gitterverzerrung $\bar{\varepsilon}$ und damit über das HOOKEsche Gesetz $\bar{\sigma} = \bar{E} \cdot \bar{\varepsilon}$ die mittlere Mikroeigenspannung $\bar{\sigma}$. Aus der Koordinate des Schnittpunktes der Geraden mit der β^*-Achse, $d^*(0)$, kann die Kristallitgröße D bestimmt werden.

Die Bestimmung der mittleren Gitterverzerrungen $\bar{\varepsilon}$ und der Kristallitgröße D nach der angegebenen Halbwertsbreitenanalyse ist relativ grob. Es hat sich jedoch gezeigt, im Kapitel V wird eingehend darauf eingegangen, daß sich das Ergebnis der Untersuchung durch erhöhten mathematischen Aufwand nicht wesentlich verbessern läßt.

II.3. Struktur- und gefügeempfindliche Eigenschaften

Die physikalischen, mechanisch-technologischen und chemischen Eigenschaften eines Metalls lassen sich danach unterscheiden, ob sie im wesentlichen von der Ordnungszahl des Metalls und Kristallstruktur (strukturabhängige Eigenschaft E_K) oder vom Gefügezustand (gefügeabhängige Eigenschaft E_G) abhängen. Alle Eigenschaften enthalten einen gefüge- und einen strukturabhängigen Anteil, in erster Näherung verhalten sich die Anteile einer Eigenschaft additiv (19):

$$(22) \qquad E \approx E_K + E_G$$

Eine exakte Trennung beider Anteile ist nicht möglich. Im folgenden soll der Einfluß der Struktur und des Gefügezustandes chemisch und elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers auf diejenigen Eigenschaften, die für die Praxis wichtig sind, die VICKERS-Härte, die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der Glanz, theoretisch abgeschätzt werden.

a) Die Härte

Eine nützliche, physikalisch nicht exakt definierbare Größe ist die Härte, die durch die exakte Erfüllung des KICKschen Ähnlichkeitsgesetzes und die näherungsweise Erfüllung des MEYERschen Potenzgesetzes sinnvolle Bedeutung besitzt. Die Eigenschaft Härte ist in komplexer Weise mit der Schubspannung, der Streckgrenze und der Anfangsverfestigung verknüpft. Man ist somit gezwungen, die Härte durch ein Verfahren zu definieren, mit dem sie bestimmt wird.
Die Mikro-VICKERS-Härte ist demnach derjenige Widerstand, den der Versuchskörper einer plastischen Deformation durch eine mit definierter Last (10....500p) belastete VICKERS-Pyramide entgegensetzt.
Die Härte eines duktilen Metalles ist in erster Näherung proportional zur Schubspannung bzw. zur Streckgrenze (47).
Die Schubspannung, die notwendig ist, um zwei Ebenen eines perfekten Kristallgitters zu scheren, ist die theoretische Schubfestigkeit τ_{th}

$$\tau_{th} = G \cdot b \,/\, 2\pi a \qquad (23)$$

mit G = Schubmodul
b = Abstand von Atomen der Gleitebene in Gleitrichtung
a = Gitterparameter .

Die Schubfestigkeit τ_{th} gibt die obere Grenze der erreichbaren Schubfestigkeit an, die jedoch noch nicht einmal bei Whiskerkristallen erreicht wird. Das Vorhandensein und die Bildung von Versetzungen in hochreinen Metallen ruft eine wesentliche Verschlechterung der Schubfestigkeit mit Faktoren von 10^3 bis 10^5 hervor. In Analogie dazu sind ideale Einkristalle sehr hart, mit steigender Versetzungsdichte sinkt die Härte, um mit weiter steigender Versetzungsdichte wegen der gegenseitigen Behinderung der Versetzungen - insbesondere bei deren Neubildung - anzusteigen.
Eine Härtesteigerung von Metallen mit Versetzungsdichten um 10^4 bis 10^8 Versetzungen pro cm^2 kann prinzipiell nach 4 verschie-

denen Mechanismen erfolgen:

1. Härtesteigerung durch nulldimensionale Fehler.

   Die Härtung durch regellos verteilte Punktfehler von der Größe eines Atoms (Leerstelle, Zwischengitteratom, artfremdes Atom) wird auch als Mischkristallhärtung bezeichnet. Die Behinderung der Bewegung von Versetzungen ist auf die Verspannung des Gitters infolge verschiedener Atomgröße oder auf das verschiedene elastische Verhalten in der Gegend des nulldimensionalen Gitterfehlers zurückzuführen. Die Erhöhung der Härte ist deshalb von dem Unterschied der Atomgrößen Δr, vom Schubspannungsunterschied ΔG, den Atomarten in ihren Gittern und von der Konzentration abhängig (20).

2. Härtesteigerung durch ein- und zweidimensionale Gitterbaufehler (Versetzungen, Korngrenzen).

   Die plastische Verformung erfolgt über die Bewegung von Versetzungen. Sind Versetzungen in gleichmäßiger Verteilung mit einer Dichte N vorhanden, so erhöht sich τ_0 um (21)

   $$\tau = \tau_0 + \alpha \, G \cdot b \cdot N^{1/2} \qquad (24)$$

   Die Versetzungsdichte N muß naturgemäß unter etwa 10^{15} cm^{-2} sein, da sonst die Versetzungsabstände etwa genau so groß wie die Atomabstände sind und die Kristallstruktur ihre Identität verliert. Die durch Kaltverformung oder bei der elektrolytischen Metallabscheidung (6) erzeugte Fehlerordnungsdichte führt zur Bildung von Spannungskonzentrationen, die die Schubfestigkeit, Streckgrenze und Härte erhöhen, die Bruchdehnung vermindern. Im vielkristallinen Metall ergibt sich unter der Voraussetzung der statistischen Verteilung der Kristallorientierungen (texturloses Gefüge) für die Streckgrenze als Funktion der Korngrenzendichte (22):

   $$\sigma = \sigma_0 + \frac{C}{D^{1/2}} \qquad (25)$$

   mit C = const. und D = mittlere Kristallitgröße.

3. Härtesteigerung durch dreidimensionale Hindernisse (dispergierte Teilchen oder Löcher).

4. Härtesteigerung durch Ordnung in Mischkristallen.

Die beiden letztgenannten Härtungsmechanismen mögen hier nicht näher diskutiert werden, da sie bei der elektrolytischen Kupferabscheidung keine Rolle spielen.

Die Theorie gestattet somit,prinzipiell eine halbquantitative Aussage über den Zusammenhang zwischen der Härte und den null-, ein- und zweidimensionalen Gitterbaufehlern zu machen. In Analogie zu den Gl. (24) und (25) müßte die Härtesteigerung direkt proportional zur Wurzel aus der mittleren Gitterverzerrung $\bar{}$ und direkt proportional zur Wurzel aus der Kristallitgröße sein.

b) Die spezifische elektrische Leitfähigkeit

Das wesentlichste Kennzeichen aller Metalle ist ihr großes Leitvermögen für den elektrischen Strom.

Eng mit dieser Eigenschaft verknüpft ist ihr hohes Absorptionsvermögen und Reflexionsvermögen für sichtbares Licht, das zu dem für Metalle typischen Glanz führt. Das Versagen der klassischen Elektronentheorie der Metalle von DRUDE und LORENTZ, beispielsweise bei der Berechnung der spezifischen Wärme oder Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes, führte durch W. PAULI und A. SOMMERFELD unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips zur quantenmechanischen Behandlung des Problems. Die wellenmechanische Theorie F. BLOCHs wurde von R.E. PEIERLS, L. BRILLOUIN u.a. erweitert und besonders in den letzten Jahren auf viele Probleme der Metallphysik angewandt.

Die theoretischen Überlegungen ergeben folgendes Bild:
Die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die durch die Streuung der Leitungselektronen am thermisch bewegten Metallgitter bestimmt wird, kann nur einigermaßen exakt für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta$ mit Θ = DEBYE-Temperatur) und für niedrige Temperaturen ($T \ll \Theta$) abgeschätzt werden. Es gilt nach (23):

$$(26)\qquad \varrho^{-1}_{T \gg \Theta} = \frac{n_o}{3}\frac{M}{n}\left(\frac{K}{C}\frac{dE}{dK}\right)^2 \frac{k\,\Theta}{\hbar K a_o}\frac{\Theta}{T} \qquad \text{bzw.}$$

$$(27)\qquad \varrho^{-1}_{T \ll \Theta} = \frac{n_o}{4\pi^3 J_5}\frac{M}{m}\left(\frac{K}{C}\frac{dE}{dK}\right)^2 \frac{k\,\Theta}{\hbar K a_o}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^5$$

mit n_o = Anzahl der Leitungselektronen pro Atom,
M = Masse eines Metallatoms,
n = Anzahl der Atome pro cm^3,
K = Absolutbetrag des Ausbreitungsvektors der Elektronen,
C = BLOCHsche Konstante,
E = Energie eines Elektrons,
k = BOLTZMANN-Konstante,
Θ = DEBYE-Temperatur,
T = Temperatur,
a_o = BOHRscher Wasserstoffradius,
m = Elektronenmasse und

$$(28)\qquad J_5 = 5\int_0^\infty \frac{x^4\,dx}{e^x - 1} = 124{,}4 \quad .$$

Die Berechnung der Leitfähigkeit bei mittleren Temperaturen ($T \approx \Theta$) ist ein sehr kompliziertes Problem, dessen Lösung bisher nicht gelungen ist (23).

Durch Interpolation zwischen hohen und niedrigen Temperaturen kann man plausibel nachweisen, daß auch für mittlere Temperaturen die spezifische elektrische Leitfähigkeit nach Gl. (27) berechnet werden kann, nur daß statt des Zahlenwertes für $J_5 = 124{,}4$ der Wert von

$$(29)\qquad J_5 = \int_0^{\Theta/K} x^3\,dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^4$$

bei der jeweiligen Temperatur T einzusetzen ist. Diese Annahme liefert Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit, welche mit dem Experiment aufs beste übereinstimmen, sie läßt sich jedoch nicht beweisen und ist nur eine erste

Näherung. Es besteht also z.Z. keine Möglichkeit, den Anteil der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, der durch die Streuung der Leitungselektronen an den thermisch bewegten Gitterbausteinen hervorgerufen wird, theoretisch exakt zu bestimmen.

Von zusätzlichem Einfluß auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines Metalls sind Abweichungen vom exakt periodischen Gitteraufbau wie beispielsweise Gitterstörungen oder Kristallitgrenzen.
Nach der seit langer Zeit bekannten empirisch gefundenen MATTHIESSENschen Regel

$$(30) \qquad \rho = \rho_0 + \rho_i$$

setzt sich der spezifische elektrische Widerstand (ohne Gitterstörungen) additiv aus dem Widerstand reinsten Metalles, der also allein durch die oben erwähnte Streuung der Leitungselektronen an den thermisch bewegten Gitterbausteinen hervorgerufen wird, und dem Widerstand ρ_i, der durch Gitterbaufehler chemischer und physikalischer Natur bedingt wird, zusammen. Der Term ρ_0 ist temperaturabhängig und geht mit $T \rightarrow 0$ gegen Null, während ρ_i weitgehend explizit temperaturunabhängig ist. Bei der theoretischen Untersuchung des Einflusses der Gitterbaufehler auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit bzw. den spezifischen elektrischen Widerstand treten im wesentlichen zwei Fragen auf:

1. In welcher Weise wird durch die Gitterfehler das ideal periodische Gitterpotential verändert?
2. Wie wird die SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem gestörten Potential gelöst?

Die Beantwortung der ersten Frage ist bei allen Metallen äußerst schwierig, da die Leitungselektronen in der Umgebung einer Fehlstelle so lange umgelagert werden, bis das weitreichende Zusatzpotential völlig abgeschirmt ist. Das Problem dieser Abschirmung kann somit nur durch eine Störungsrechnung erster Ordnung in selbstkonsistenter Weise in Nullter Näherung abgeschätzt werden (24). Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem Stör-

potential ist nur bei den Alkalimetallen möglich. Wie neuere Rechnungen von B. SEGAL (25) zeigen, versagt die allgemeine Näherung bei den Edelmetallen Cu, Ag und Au völlig, es sind jedoch insbesondere für Kupfer einige spezielle Lösungsmethoden bekannt.

P. JONGENBURGER (26) hat mit Hilfe der FRIEDELschen Bedingung abgeschätzt, daß jede Leerstelle pro cm^3 in Kupfer einen Widerstandsanstieg von $1{,}53 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm ergibt. Ein Paar von Leerstellen wird wahrscheinlich ungefähr denselben Einfluß auf den spezifischen elektrischen Widerstand haben wie zwei getrennte Leerstellen (27).
Der Einfluß von Zwischengitteratomen auf den spezifischen elektrischen Widerstand ist von D.L. DEXTER (28) berechnet worden. Er findet, daß die viel schwieriger als Leerstellen entstehenden, aber besser beweglichen Zwischengitteratome in einer Konzentration von 1 Atom-% 0,6 $\mu\Omega$cm zum spezifischen elektrischen Widerstand in Kupfer beitragen. Mit Berücksichtigung des durch ein Zwischengitteratom entstehenden Verzerrungsfeldes trägt dieses Atom jedoch zusätzlich mit 5 $\mu\Omega$cm pro Atom-% bei (29). Bei Kupfer beträgt somit die Widerstandserhöhung $5{,}7 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm pro Zwischengitteratom und pro Volumeneinheit.

Der Einfluß von Versetzungen auf die Streuung der Leitungselektronen und somit auf den spezifischen elektrischen Widerstand wird durch die Gitterverzerrungen bestimmt. Die ausführlichste Untersuchung hierüber stammt von S.C. HUNTER und F.R.N. NABARRO (30). Diese Autoren finden für Kupfer, daß eine Stufenversetzung von 1 cm Länge pro cm^3 Metall im Mittel $0{,}6 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm, eine Schraubenversetzung dieser Länge $0{,}2 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm zum Widerstand beiträgt. Eine genauere Abschätzung erbrachte pro mittlere gemischte Versetzung der Längeneinheit eine Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm (27).

Bei dichtest gepackten Kristallen werden Versetzungen meistens in Teilversetzungen aufgespalten sein, die durch Stapelfehler voneinander getrennt sind. Die Teilversetzungen zusam-

men werden denselben Widerstand verursachen wie eine vollständige Versetzung, die Stapelfehler werden etwa gleichviel wie die Versetzungen zum spezifischen elektrischen Widerstand beitragen.
Der Einfluß chemischer Gitterbaufehler, d.h. artfremder Atome im Kupfer, beträgt je nach Atomart und Art des Einbaus in das polykristalline Gefüge 2 bis 12 $\mu\Omega$cm pro Atom-% Fremdatome. Er ist also größenordnungsmäßig genau so groß wie der von Leerstellen oder arteigenen Zwischengitteratomen:
im Mittel $7 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm pro Atom und Volumeneinheit (30). Diese Abschätzung konnten F. PAWLEK und K. REICHEL (31) experimentell voll bestätigen.

Aus den obigen Angaben geht hervor, daß die Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes von Kupfer durch Gitterbaufehler theoretisch abschätzbar ist. Je nach Art des Gitterbaufehlers ergeben sich verschiedenartige Widerstandserhöhungen, wie zusammenfassend in der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Art des Gitterbaufehlers	Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes
Leerstelle	$1{,}5 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm/cm^3
Doppelleerstelle	$3 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm/cm^3
Zwischengitteratom	$6 \cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm/cm^3
Stufenversetzung	0,6 bis $2{,}5 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm/cm^2
Schraubenversetzung	0,2 bis $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm/cm^2
mittlere Versetzung	0,4 - $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ $\mu\Omega$cm/cm^2
Fremdatom	2 bis 12 $\cdot 10^{-21}$ $\mu\Omega$cm/cm^3

Tab. 1 Einfluß von Gitterbaufehlern auf den spezifischen elektrischen Widerstand.

c) Der Glanz

Der Glanz eines Metalles ist eine derart vielgestaltige Erscheinung, die zudem physiologisch-subjektiver Natur ist, daß es nicht

verwunderlich erscheint, wenn es eine ganze Anzahl unterschiedlicher Glanzdefinitionen gibt.
Der Glanz einer Oberfläche ist die Eigenschaft, eine gute Spiegelabbildung eines Objektes liefern zu können. Er wird durch Intensitätsveränderungen bei der Reflexion, Streuung und Beugung des sichtbaren Lichtes an der Oberfläche des Metalles hervorgerufen und im wesentlichen durch den Anteil des streng nach dem geometrischen Reflexionsgesetz reflektierten und dem Anteil des diffus gestreuten Lichtes bestimmt. Mit dieser Quasi-Definition des Glanzes als Intensitätsquotient ergibt sich die Frage, ob und inwieweit ein Zusammenhang zwischen dem Glanz einer metallischen Oberfläche und ihrer Morphologie besteht?

Mit einer zweidimensionalen Modellrechnung (Einfallsebene = Ausschnittsebene) soll im folgenden versucht werden, die Streufunktion in Abhängigkeit der geometrischen und optischen Parameter abzuschätzen.
Ein paralleles Lichtbündel der Wellenlänge λ falle unter einem Winkel α zur Flächennormale auf eine metallische Oberfläche mit einem integralen Reflexionsvermögen R = 1. Die Oberfläche möge N Kerben V-förmigen Profils der Breite a und der Tiefe t besitzen (Bild 3). Das von dieser Oberfläche reflektierte Licht wird in verschiedene Winkel ß gestreut. Nach dem HUGENSschen Prinzip, daß diese Näherung ausreichend sein müßte, kann abgeschätzt werden, wie eine Kerbe nach allen Seiten streut. Nach H. SCHLÖTTERER (33) beträgt die unter dem Winkel ß emittierte Strahlung:

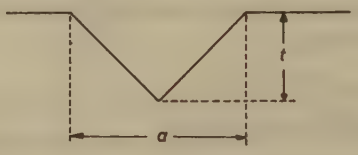


Bild 3: Profil einer Kerbe.

$$(31)\quad I_1 = I_0 R \cdot \frac{1}{B^2 C^2} \cdot \left\{ (BC-C)^2 \sin^2 \frac{ka}{4} \cdot B + (BC-B)^2 \sin^2 \frac{ka}{4} \cdot C - BC \sin^2 \frac{ka}{2} \cdot D \right\}$$

mit $k = 2\pi/\lambda$ = Wellenzahl

$$B = \sin\alpha - \sin\beta + \frac{2t}{a}(\cos\alpha + \cos\beta)$$

$$C = \sin\alpha - \sin\beta - \frac{2t}{a}(\cos\alpha + \cos\beta)$$

$$D = \sin\alpha - \sin\beta$$

Aus dem Zusammenwirken aller N Kerben entsteht dann in Analogie zur Interferenz am Gitter:

$$(32) \qquad I_N = I_1 \cdot R \cdot \frac{\sin^2 \frac{N \cdot k \cdot d}{2} \cdot D}{\sin^2 \frac{k \cdot d}{2} \cdot D}$$

mit d = Abstand der Kerben.

Formt man die für den Fall der geometrischen Reflexion $\alpha = \beta$ nicht definierte Gleichung so um, daß sie der Form eines ECHELETTE-Gitters Rechnung trägt, so ist die Intensitätsformel im wesentlichen der des fehlerfreien ECHELETTE-Gitters identisch (35).
Mit $\alpha = \beta$ folgt nun

$$(33) \qquad I_N = I_o \cdot R \cdot a \cdot N \cdot \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

mit

$$x = \frac{2\pi \cdot t \cdot \cos\alpha}{\lambda} \quad .$$

Für $0 < t < \lambda$ kann die Funktion $\sin^2 x/x^2$ in eine Reihe entwickelt werden. Läßt man die Glieder mit höheren Exponenten als 3 weg, so folgt:

$$(33a) \qquad I_N = I_o \cdot R \cdot a \cdot N \cdot \left[1 - \frac{4^2 \cdot t^2 \cdot \cos^2\alpha}{3 \cdot \lambda^2} \right]$$

Bei lückenloser Bedeckung der Oberfläche mit Kerben ist aN eine Konstante.
Hohe Lichtreflexion wird nach Gl. (33) durch flache Kerben und flachen Einfallswinkel hervorgerufen.
Stillschweigend wurde bisher angenommen, daß regelmäßig gleich

große Kerben in regelmäßigem Abstand d vorhanden seien. Da diese Einschränkung im allgemeinen nicht gegeben ist, muß der Einfluß der Schwankung der Kerbenbreite a auf die Streufunktion berücksichtigt werden.
Die Breiten a mögen um a_o nach einer GAUSSschen Verteilungskurve schwanken. Die Anzahl der Kerben mit einer Abweichung q von a_o ist dann gegeben durch:

$$n(q) = \text{const.} \cdot e^{-f^2 \cdot q^2 / a_o^2} \qquad \text{mit } q = a - a_o \tag{34}$$

Da $4\pi t \cdot \cos \alpha / \lambda f < 1$ ist, folgt:

$$I_{stat} = I_N^{\alpha} \left(1 - \gamma \frac{16\pi^2 \cdot t^2 \cdot \cos^2 \alpha}{\lambda^2 \cdot f^2}\right) \tag{35}$$

Die Konstante γ beträgt nach Abschätzungen von (33) etwa 0,2. Die statistische Schwankung der Kerbenbreiten um a_o ergibt also eine weitere Abnahme der Intensität im Reflexionswinkel $\alpha = ß$. Kleines f, d.h. große mittlere Abweichungen der a um a_o, erbringt eine große Verminderung des Glanzes. Aus den Gleichungen (33) und (35) folgt also zusammenfassend, daß der Glanz einer metallischen Oberfläche mit einem Gesamtreflexionsgrad 1 groß wird, wenn

1. die Tiefe der Kerben gering ist,
2. der Einfallswinkel des Lichtes groß ist und
3. die Kerbenbreiten a nur wenig von a_o abweichen.

Die angegebene zweidimensionale Abschätzung dürfte auch in hullter Näherung für andere Oberflächenstörungen als Kerben Gültigkeit besitzen. Die Modellrechnung liefert trotz vieler Vernachlässigungen die entscheidenden Parameter, die den Glanz einer metallischen Oberfläche bestimmen. Der Vergleich dieser theoretischen Überlegungen mit experimentellem Ergebnis erfolgt im Abschnitt III.4.3.

II.4. Erholungserscheinungen

Unter dem Begriff der Erholung werden in der Metallkunde alle jene Vorgänge innerhalb des Metalls verstanden, die unterhalb

der Rekristallisationstemperatur ohne Veränderung der Kristallit- und Korngrenzen oder Gefügenbildung in grober Näherung nach einem Relaxationsgesetz ablaufen. Relaxationserscheinungen sind Nachwirkungserscheinungen, bei denen sich ein Körper nicht momentan, sondern asymptotisch mit der Zeit einem neuen Zustand nähert. Nach T. TÄUBERT (34) verläuft die Änderung einer betreffenden Zustandsgröße x nach einer ARRHENIUS-Gleichung:

$$x = x_0 \cdot e^{-\alpha t} \tag{36}$$

mit α = Relaxationskonstante.

$\frac{1}{\alpha} = t_r$ wird als Relaxationszeit bezeichnet.

Die Erholungserscheinungen der strukturempfindlichen Eigenschaften von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer können nicht diskutiert werden, ohne die Erholung der nach Bestrahlung mit α-Teilchen, Neutronen oder Deuteronen verringerten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit in Betracht zu ziehen (27).

Durch Bestrahlung mit diesen Partikeln werden große Mengen Leerstellen und Zwischengitteratome und wahrscheinlich nur relativ wenig versetzungsähnliche Strukturen gebildet. In Analogie dazu werden bei der plastischen Deformation oder der Abschreckung eines Metalls ebenfalls Gitterbaufehler erzeugt.

Nach den bisher bekannten Untersuchungen, die sich auf Kupfer beziehen, vollzieht sich die Erholung in mindestens fünf Erholungsstufen. Sie werden mit I bis V bezeichnet (s. Bild 4).

Stufe I : Diese Stufe mit Aktivierungsenergien um 0,1 eV tritt nur in bestrahlten Proben bei Heliumtemperatur auf. Sie beruht im wesentlichen auf der Diffusion von Zwischengitteratomen, die Wanderungsenergien von 0,1 bis 0,25 eV besitzen.

Stufe II: Diese Stufe wurde bei vielen Untersuchungen beobachtet; ein ganzes Gebiet von Aktivierungsenergien zwischen 0,2 und 0,6 eV tritt hier auf. Der Temperaturbereich beträgt hier etwa 140 °C (von -200 bis -60 °C).

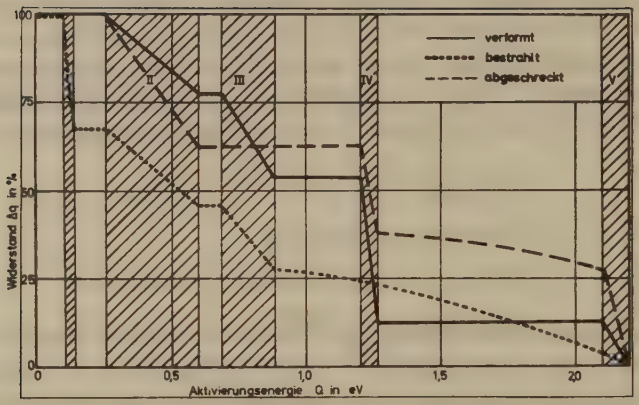


Bild 4: Erholungsstufen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer.

Die Erholungsstufe II wird durch die Diffusion von Leerstellenpaaren und durch andere kombinierte Gitterbaufehler und deren Rekombinationsprozesse bestimmt.

Stufe III: Die Aktivierungsenergie für diese oft beobachtete Stufe beträgt um 0,8 eV, der Temperaturbereich -80° bis +60 °C. Die Erklärung für das Auftreten dieser Stufe ist auf verschiedene Weise durchgeführt worden. Nach M.J. DRUVESTEIN (36) wird sie durch eine Leerstellendiffusion, nach A. SEEGER - s. (27) - durch Zwischengitteratomdiffusion bestimmt.

Stufe IV : Diese Stufe im Temperaturbereich +60° bis 180 °C mit Aktivierungsenergien um 1,3 eV kann wie die Stufe III verschiedenartig gedeutet werden. Man erklärt sie einmal durch Versetzungsumordnungen (36), zum anderen durch Leerstellendiffusion (27).

Stufe V : Der Erholungsprozeß dieser Stufe, die bei +160 bis 450 °C mit Aktivierungsenergien über 2 eV auftritt, wird durch Selbstdiffusion, Polygonisation und Rekristallisation bestimmt. Diese Stufe ist also weitgehend durch völliges Ausheilen von Gitterbaufehlern gekennzeichnet.

Die bei der Elektrokristallisation von Kupfer zu diskutierenden Erholungsstufen sind die Stufen III und IV, möglicherweise II.
Die Deutung der Erholung von Metallen stützt sich also auf die möglichen Diffusionserscheinungen derjenigen Gitterbaufehler, die sich im Metall befinden. Jeder Aktivierungsenergie, d.h. jeder Temperatur, kann mehr oder weniger deutlich eine Art Gitterbaufehlerbeweglichkeit und damit Rekombination oder Auslöschung zugeordnet werden.

Es besteht somit prinzipiell die Möglichkeit, über Erholungsuntersuchungen qualitative Informationen über Gitterbaufehlerkonzentrationen zu erhalten. In der Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung der Gitterbaufehler bei verschieden beanspruchtem Kupfer angegeben (27).

Beanspruchung	Gitterbaufehler		
	Versetzungen	Leerstellen	Zwischengitteratome
Kaltverformung	viel	viel	ziemlich viel, aber weniger als Leerstellen
Bestrahlung	wenig	viel	viel
Abschreckung	wenig oder keine	viel	keine

Tab. 2 Gitterbaufehler in Kupfer nach (27).

Über die Art der Gitterbaufehler in chemisch und elektrolytisch abgeschiedenen Metallen ist bis jetzt nichts bekannt, wenn man

von den Versetzungen absieht. Man nimmt an, daß elektrolytisch abgeschiedene, vielkristalline Metalle in einem Zustand vorliegen, der dem des kaltverformten Metalls mehr oder weniger nahe kommt (1), ohne jedoch diesen Zustand näher zu konkretisieren oder andere Gitterbaufehler als Versetzungen nachzuweisen.

III. Experimenteller Teil

III.1. Abscheidung der Überzüge

Die Überzüge wurden - mit Ausnahme der Mattkupferüberzüge - aus handelsüblichen, frisch angesetzten Elektrolyten der SCHERING AG, Berlin, abgeschieden. Die Abscheidung der elektrolytisch erzeugten Metalle erfolgte in einer thermostatierten 10 l-Wanne unter Badbewegung, die der chemisch erzeugten Überzüge in einem thermostatierten 2 l-Becherglas. Als Basismaterial wurde für die Überzüge, die röntgenographisch untersucht wurden, Edelstahl verwendet. Die Überzüge für die Struktur-, Gefüge-, Härte- und Glanzuntersuchungen wurden auf Walzkupfer oder Walzmessing, die für die Leitfähigkeitsmessungen auf Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfpolymerisation abgeschieden.

Im einzelnen enthalten die 3 verschiedenartigen Elektrolyte folgende Komponenten:

1. Chemisches Kupferbad NOVIGANTH$^{(R)}$.

   Dieser im alkalischen Bereich arbeitende Elektrolyt ($12{,}6 \leq pH \leq 12{,}8$) enthält das Kupfer in Form einer Komplexverbindung, ein organisches Reduktionsmittel und einen organischen Stabilisator.

2. Mattkupferbad.

   Es enthält 0,9 Mol/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ und 0,6 Mol/l H_2SO_4, der pH-Wert liegt unter 1.

3. Schwefelsaures Glanzkupferbad CUPRACID 66$^{(R)}$.

Dieser saure Elektrolyt enthält 0,9 Mol/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, 0,6 Mol/l H_2SO_4, 1 m Mol/l NaCl und einen Glanzzusatz aus Gemischen organischer Verbindungen. Der pH-Wert liegt unter 1.

Bevor die ersten Überzüge zur Untersuchung abgeschieden wurden, sind zum "Durcharbeiten" der Elektrolyten jeweils einige Probebleche verkupfert worden. Die Zusammensetzung der Elektrolyten wurde in kurzen Zeitabständen mit der Hull-Zelle überprüft sowie analytisch überwacht und fehlende Komponenten ergänzt.

III.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die verwendete Röntgenanlage besteht aus einer ISO-DEBYE-IS-Feinstrukturröntgeneinrichtung mit Kristallmonochromator und Doppel-GUINIER-Kammer nach E.G. HOFMANN und H. JAGODZINSKI (37). Die Doppel-GUINIER-Kammer stellt eine Kombination einer nach dem Fokussierungsverfahren von H. SEEMANN (38) und H. BOHLIN (39) arbeitenden, hochauflösenden Doppelzylinderkammer mit einem Einkristallmonochromator nach dem Prinzip von H.H. JOHANN (40) dar (Hersteller AEG-Telefunken).

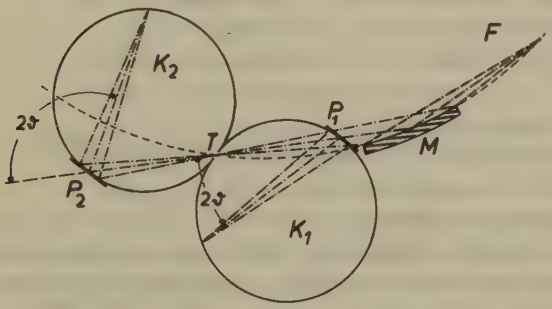


Bild 5: Doppel-GUINIER-Kammer in-45°-Stellung.

Die von dem Brennfleck F der Feinfokusröhre mit Chrom- oder Molybdänanode ausgehenden Strahlen treffen als divergentes, polychromatisches Bündel den Monochromatoreinkristall M und werden von dort bei geeigneter Stellung desselben als konvergentes, monochromatisches Bündel reflektiert.

Nach Durchstrahlung des Präparates in Stellung P_1 tritt das Strahlenbündel durch die Durchstrahlkammer K_1 und wird im Punkt T fokussiert. Zur Herstellung von Rückstrahlaufnahmen befindet sich das Präparat in der Stellung P_2. Damit scharfe Interferenzen der an den Präparaten gebeugten Röntgenstrahlen erhalten werden, müssen strenge Fokussierungs- und Justierungsbedingungen erfüllt sein. An den Kammerinnenwänden liegt je ein einseitig gegossener Röntgenfilm eng an. Der unter definierten Bedingungen entwickelte Röntgenfilm wird mit einem Mikrophotometer nach RENNINGER photometriert.

Für die Messung der Linienbreiten ist es notwendig, mit streng monochromatischer Strahlung zu arbeiten. Während die Trennung des Cr-Kα-Dubletts aus dem Röntgenspektrum relativ einfach ist, stellte sich wie bei A. SCHÖNFELD (42) heraus, daß eine quantitative Unterdrückung von Mo-$K\alpha_2$ gegenüber Mo-$K\alpha_1$ bei Benutzung der üblichen Feinfokusröhre MCF nicht möglich ist, wohl aber wesentlich besser von der um etwa den Faktor 2 schwächeren Linie $K\alpha_2$ von $K\alpha_1$. Deshalb wurden JOHANN-Monochromator und Doppel-GUINIER-Kammer auf Mo-$K\alpha_2$ (λ = 0,71354 Å) justiert, was nach den Messungen von R.E. SCOTT (43) auch intensitätsmäßig günstiger ist als eine Justierung auf $K\alpha_1$. Da als Röntgenröhre mit Molybdänanode lediglich eine Feinfokusröhre MCF 50 und keine Feinstfokusröhre zur Verfügung stand, konnte die Trennung des Dubletts nicht völlig, aber mit - wie später diskutiert wird - genügender Genauigkeit durchgeführt werden.
Bedingt durch die Monochromasie der Strahlung ist das BRAGGsche Auflösungsvermögen der Apparatur sehr hoch und liegt bei etwa 2000 Å für Molybdänstrahlung.
Die untersuchten Kupferüberzüge wurden auf Edelstahl in etwa optimaler Dicke abgeschieden, vom Untergrund mechanisch entfernt und auf eine im Präparathalter eingespannte HOSTAPHAN(R)-Folie geklebt.

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen aller untersuchten Proben zeigen, wie bei Kupfer zu erwarten war, nur Reflexe mit geraden oder ungeraden Indizes. Die bei symmetrischer Stellung der Kammer

gemessenen Gitterkonstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen bei allen Proben gleich und entsprechen dem in der Literatur angegebenen Wert von unverspanntem, metallurgisch hergestelltem Kupfer.

Das Bild 6 zeigt das Streudiagramm des Kupfers, das aus dem Reduktionsbad bei T = 40 °C abgeschieden wurde, und die Photometerkurve des (220)-Reflexes. Die ersten zwei stark überbelichteten Reflexe fehlen auf dem Bild. Bei 30-stündiger Belichtung des Films konnte noch gut der (600)/(442)-Reflex photometriert werden.

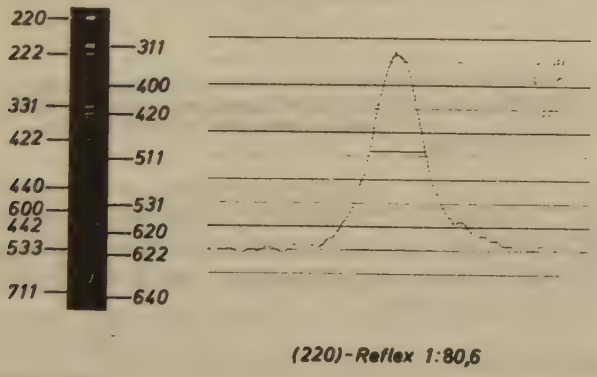


Bild 6: DEBYE-SCHERRER-Diagramm von Kupfer aus dem Reduktionsbad.

Die Darstellung der reziproken Linienbreiten ß über den reziproken Netzebenenabständen d wurde wie bei H. BINDER (12) durchgeführt. Die Ergebnisse für die Überzüge aus dem chemischen Reduktionsbad, die mittleren Kristallitgrößen D und die Mikroeigenspannungen in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur sind im Bild 7 dargestellt.

Die Kristallitgrößen der Überzüge aus diesem Badtyp zeigen mit steigender Abscheidungstemperatur eine deutliche Zunahme. Die mittleren Gitterstörungen $\bar{\epsilon}$ bzw. die Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ sind

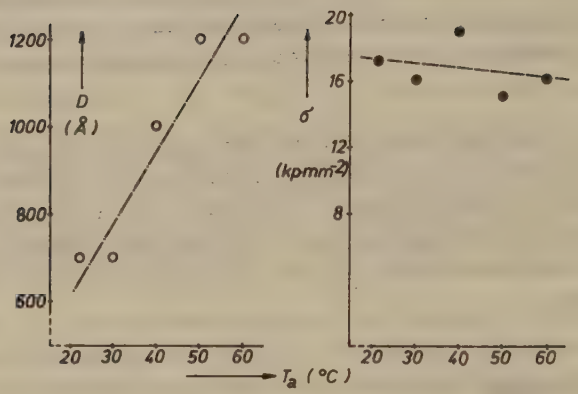


Bild 7: Kristallitgrößen D und Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ als Funktion der Abscheidungstemperatur T_a von Kupfer aus dem chemischen Reduktionsbad.

hingegen innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Abscheidungstemperatur. Als mittlerer, richtungsunabhängiger Elastizitätsmodul wurde zur Umrechnung von $\bar{\varepsilon}$ auf $\bar{\sigma}$ $\bar{E}$ = $12{,}5 \cdot 10^3$ kp/mm^2 angesetzt.

Die Kristallitgrößen der unter Variation der Temperatur und der kathodischen Stromdichte aus dem nichtinhibierten, sauren Kupferbad abgeschiedenen Überzüge sind teilweise so groß, daß das Auflösungsvermögen der benutzten Röntgenstreukammer nicht ausreichte, um die Kristallitgröße zu bestimmen.

Das Bild 8 zeigt die mittlere Kristallitgröße D und die Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ der Überzüge in Abhängigkeit der Abscheidungsparameter T und i.

Die Kristallitgröße und die Mikroeigenspannungen der Überzüge, die aus diesem Bad abgeschieden wurden, liegen je nach Abscheidungsbedingungen innerhalb weiter Grenzen. Je höher die Abscheidungstemperatur, um so größer ist die Kristallitgröße, je höher die kathodische Stromdichte, um so kleiner ist die Kri-

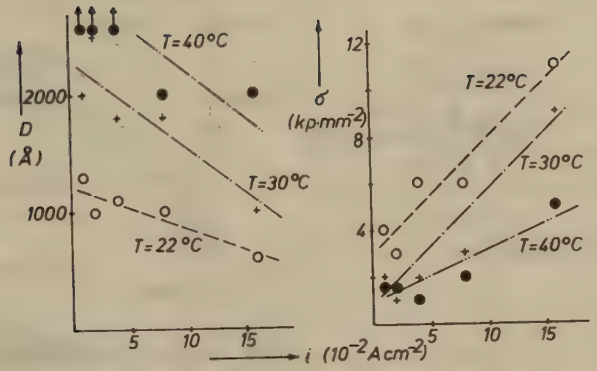


Bild 8: Kristallitgrößen D und Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ von Matt-Kupferüberzügen.

stallitgröße. Einen umgekehrten Verlauf zeigen die Werte für die Mikroeigenspannungen: je höher die Temperatur, um so niedriger sind die Mikroeigenspannungen, je höher die kathodische Stromdichte, um so höher die Mikroeigenspannungen. Alle funktionellen Abhängigkeiten D = D(T,i) und $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}(T,i)$ können in erster Näherung als lineare Funktionen angesehen werden.

Das Bild 9 zeigt die Werte der gemessenen Kristallitgrößen und Mikroeigenspannungen von Überzügen, die aus dem sauren Glanz-Kupferelektrolyten CUPRACID$^{(R)}$ 66 abgeschieden wurden.

Die Kurvenverläufe entsprechen im wesentlichen denen des Bildes 8. Überraschenderweise sind die mittleren Kristallitgrößen D nicht kleiner als die der Matt-Kupferüberzüge. Es konnten jedoch keine Kristallitgrößen über 1500 Å gemessen werden. Die Gitter der Glanz-Kupferüberzüge sind hingegen wesentlich stärker gestört als die der Matt-Kupferüberzüge. Die Abhängigkeit der Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ von der Stromdichte i ist nicht mehr durch eine Gerade darzustellen, da die $\bar{\sigma}$-Werte für hohe i einem Grenzwert zuzustreben scheinen.

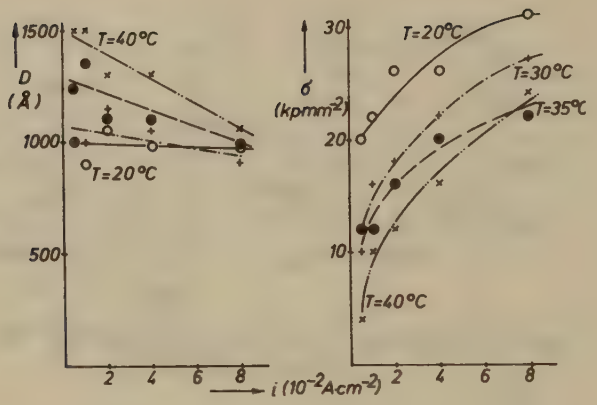


Bild 9: Kristallitgrößen D und Mikroeigenspannungen σ von Glanz-Kupferüberzügen.

III.3. Raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen

Das Prinzip der Arbeitsweise eines Raster-Elektronenmikroskops, des STEREOSCAN M IIa der Cambridge Instr. Ltd., ist aus dem Bild 10 ersichtlich. Die von der Haarnadelkathode K austretenden Elektronen werden vom WEHNELT-Zylinder W vorfokussiert und durch das Anoden-Kathodenpotential bis zu 30 keV beschleunigt. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt durch 3 Magnetlinsen L_1, L_2 und Ab.

In die dritte Linse Ab ist eine Ablenkeinheit eingebaut, die den Primärstrahl rasterförmig über ein quadratisches Gebiet einer gedachten Ebene senkrecht zur Strahlrichtung führt. Die Blende Bl mit einem Durchmesser von wahlweise 70, 140 oder 200 µm verhindert, daß vagabundierende Strahlung auf das Präparat fällt. Die Feinfokussierung des Elektronenstrahls auf die Präparatoberfläche P erfolgt durch Veränderung des Linsenstroms der dritten Linse.

Die durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Target emittierten rückgestreuten und Sekundärelektronen

werden durch das Gitter G abgesogen, treffen auf einen Szintillationszähler Sz, die Impulse werden verstärkt und steuern

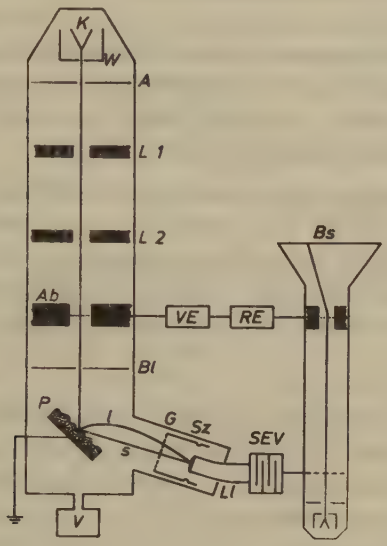


Bild 10:
Schematische Darstellung eines Raster-Elektronenmikroskops (Stereoscan M IIa).

die Intensität des Elektronenstrahls einer BROWNschen Röhre, auf deren Bildschirm Bs ein vergrößertes Bild des Präparates entsteht, falls die Auslenkung des Elektronenstrahls dieser Röhre über die Rastereinheit RE synchron zu der des Primärstrahls erfolgt.

Die Vergrößerung des Raster-Elektronenmikroskops kann in Stufen von etwa 20- bis 100 000-fach durch Veränderung der Auslenkung des Primärstrahls auf dem Präparat von etwa 0,5 cm bis 1000 Å durch die Vergrößerungseinheit variiert werden.

Die physikalischen Grundgedanken, die dem Prinzip der Bildentstehung im Raster-Elektronenmikroskop zugrunde liegen, lassen sich qualitativ recht plausibel beschreiben, quantitativ jedoch nur sehr ungenau angeben (44) (45). Treffen Primärelektronen mit Energien über 50 eV auf eine metallische Oberfläche, so können nach H. SEILER (45) die emittierten Elektronen nach ihrer Energie in 2 Gruppen unterteilt werden:

Sekundärelektronen mit Energien bis zu 50 eV und elastisch und unelastisch reflektierte, rückgestreute Elektronen mit Energien von 50 eV bis zur Primärstrahlenergie.

Bei dieser Unterteilung ist die Grenze von 50 eV ziemlich willkürlich gewählt, die wahrscheinlichste Energie der Sekundärelektronen liegt im Intervall $1eV \leq E_{SE} \leq 5eV$ und etwa 70 % der Sekundärelektronen eine Energie unter 15 eV.

Den beiden Anteilen entsprechend kann man eine Sekundärelektronenausbeute δ als Zahl der von der Oberfläche ausgehenden Sekundärelektronen pro Zahl der Primärelektronen und einen Rückstreukoeffizienten η als Zahl der von der Oberfläche ausgehenden rückgestreuten Elektronen zur Zahl der Primärelektronen definieren.

Der Begriff der Sekundärelektronenausbeute ist hier schärfer gefaßt als meist sonst üblich. In der Literatur wird er als Summe $\gamma = \delta + \eta$ für die Gesamtzahl der ausgelösten Elektronen pro einfallendes Teilchen bezeichnet.

Durch Variation des Gitterpotentials von -30 V bis +250 V gegenüber dem der Probe ist es möglich, die energiearmen Sekundärelektronen entweder völlig vom Target abzusaugen oder vom Szintillatorkristall fernzuhalten. Man kann also im Raster-Elektronenmikroskop entweder rückgestreute und Sekundärelektronen der Intensität $J_o \cdot (\delta + \eta)$ oder nur die rückgestreuten Elektronen der Intensität $J_o \cdot$ zur Abbildung benutzen.

Die Sekundärelektronenausbeute δ und der Rückstreukoeffizient η sind in erster Linie bei Metallen von der Ordnungszahl Z des Targets im Wechselwirkungsraum der Primärelektronen (Flächenelement mal Elektronenlaufweg) und vom Einfallswinkel ϑ_{ir} des Primärstrahls zur örtlichen Flächennormale der Probe abhängig.

Die Gesamtintensität der pro Flächeneinheit emittierten Elektronen $J = J_o \cdot (\delta + \eta)$ ist somit eine Funktion des Ortes r

des Targets, falls entweder Z oder ϑ_r oder beides eine Funktion des Ortes sind.

Ohne exakte Kenntnis der Funktionen δ und η läßt sich in erster Näherung die Intensität der Summe der rückgestreuten und Sekundärelektronen schreiben als:

$$(37) \quad J = J_o\,(\delta+\eta) = J_o \left\{ \alpha_1 \cdot \delta_1\,(Z(r)) \cdot \delta_2(\vartheta(r)) + \alpha_2 \cdot \eta_1 \cdot (Z(r)) \cdot \eta_2\,(\vartheta(r)) \right\}$$

mit α_i = teilweise geometrieabhängige Konstanten
($\alpha_1/\alpha_2 \approx 1/6$ (45))

Z = Ordnungszahl

r = Ortskoordinaten auf der Probe

ϑ = Winkel zwischen Primärstrahlrichtung und örtlicher Flächennormale der Probe.

Über die Funktion $\delta_1(Z)$ ist sehr wenig bekannt, $\delta_2(\vartheta)$ kann nach H. SEILER (48) etwa als quadratische Funktion $\delta_2(\vartheta) = a+b\cdot\vartheta^2$, $\eta_1(Z)$ etwa als $\eta_1(Z) = c\cdot Z^{1/2}$ und $\eta_2(\vartheta) = d/\cos\vartheta$ (49) geschrieben werden.

Da $Z(r)$ für alle untersuchten Proben konstant ist, lassen sich mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie Aussagen über die Morphologie von Überzügen machen.
Die Strichauflösung unter optimalen Bedingungen eines Raster-Elektronenmikroskops beträgt um 250 Å, die Stufenauflösung ist um wenigstens eine Größenordnung besser. Da das Auflösungsvermögen dieses Mikroskoptyps damit um etwa eine Größenordnung besser ist als im Lichtmikroskop sowie der Schärfentiefbereich um den Faktor 10^3 größer ist, können mit dem STEREOSCAN Oberflächen und Teilchengrößenveränderungen von Kupferüberzügen in Abhängigkeit vom Badtyp und den Abscheidungsbedingungen studiert werden.
Die Bilder 11 und 12 zeigen die Oberflächen von zwei etwa 10 µm dicken Kupferschichten, die aus dem Reduktionsbad bei 22 °C

bzw. 60 °C abgeschieden wurden. Der Überzug, der bei hoher Temperatur abgeschieden wurde, ist wesentlich grobkristalliner als der, welcher bei 22 °C kristallisiert wurde, obwohl die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kupfers bei 60 °C etwa um den Faktor 10 größer ist als bei Zimmertemperatur. Offenbar ist hier die bei höherer Temperatur größere Beweglichkeit der Ad-Atome der die Korn- bzw. Kristallitgröße bestimmende Faktor.

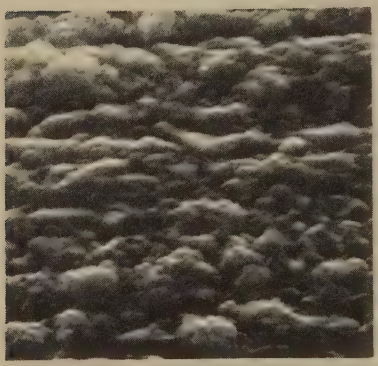


Bild 11: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme von Kupfer aus dem Reduktionsbad bei 22 °C.
V = 6 000 x

Bild 12: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme von Kupfer aus dem Reduktionsbad bei 60 °C.
V = 6 000 x

Auf den Bildern 13 und 14 sind die Oberflächen von zwei je 25 µm dicken Kupferschichten aus dem nichtinhibierten sauren Kupferbad zu sehen. Der erste Überzug wurd mit $i = 10^{-2}$ Acm^{-2} bei T = 40 °C, der zweite mit $i = 16 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} bei T = 22 °C abgeschieden. Der Überzug, der unter den milderen Bedingungen - also bei hoher Temperatur und niedriger Stromdichte - abgeschieden wurde, besitzt größere Inhomogenitäten auf der Oberfläche.

Bild 13: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Matt-Kupferüberzuges, abgeschieden mit 10^{-2} Acm^{-2} und 40 °C.
V = 6 000 x

Bild 14: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Matt-Kupferüberzuges, abgeschieden mit $16 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} und 22 °C.
V = 6 000 x

Noch deutlicher kann diese Feststellung bei der Untersuchung der Querschliffe dieser Überzüge bestätigt werden. Die Bilder 15 + 16 zeigen zwei Querschliffe der unter gleichen Bedingungen wie in den Bildern 13 + 14 abgeschiedenen Überzüge. Zur Kontrastierung

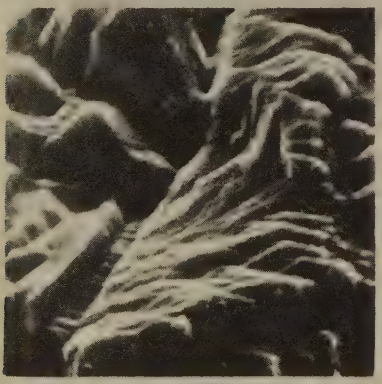


Bild 15: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes eines Matt-Kupferüberzuges, abgeschieden mit 10^{-2} Acm^{-2} und 40 °C.
V = 10 500 x

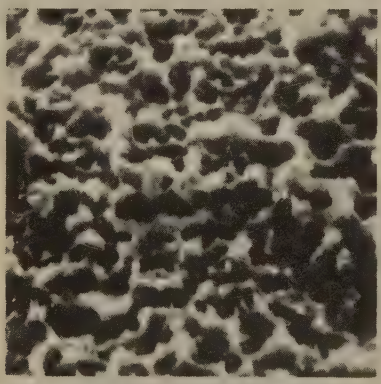


Bild 16: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes eines Matt-Kupferüberzuges, abgeschieden mit $16 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} und 22 °C.
V = 10 500 x

wurden hier die Schliffe 10 Sekunden in Kupferammoniumchlorid-Lösung geätzt.

Die Korngrößen der Niederschläge aus diesem Badtyp zeigen in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen den gleichen Verlauf wie die röntgenographisch bestimmten Kristallitgrößen.

Wesentlich verwickelter sind die Zusammenhänge Glanz-, Korn- und Kristallitgröße in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen der Niederschläge aus dem inhibierten Glanz-Kupferbad. Die Bilder 17, 18 und 19 zeigen 3 Oberflächen unterschiedlichen Glanzes. Der im Bild 17 gezeigte Überzug wurde mit

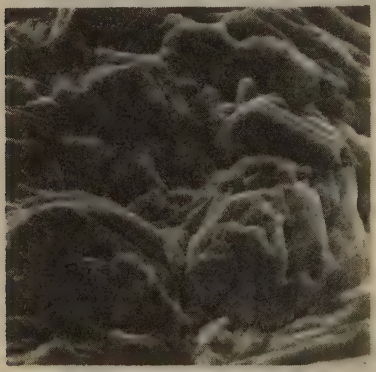


Bild 17: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Überzuges aus dem Glanz-Kupferbad, abgeschieden mit 10^{-2} Acm^{-2} bei 40 °C.
V = 3 000 x G = 3 %

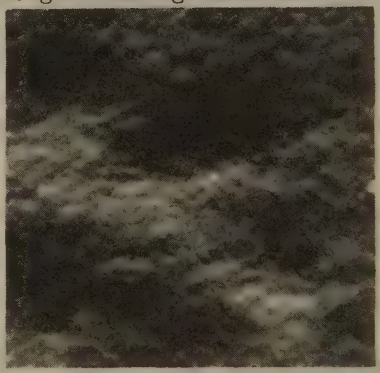


Bild 18: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Überzuges aus dem Glanz-Kupferbad, abgeschieden mit $2 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} bei 35 °C.
V = 2 600 x G = 50 %

Bild 19: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Überzuges aus dem Glanzkupferbad, abgeschieden mit $4 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} bei 22 °C.
V = 2 600 x G = 97 %

10^{-2} Acm^{-2} bei 40 °C, der im Bild 18 dargestellte mit 10^{-2} Acm^{-2} bei 35 °C und der im Bild 19 gezeigte mit $4 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} bei 22 °C hergestellt. Aus den Bildern 17 und 18 wird eine quasi unstetige Änderung der Oberflächenstruktur bei Änderung der Elektrolyttemperatur um 5 °C ersichtlich.

Über das Ausmessen der Oberflächenrauhigkeiten im Raster-Elektronenmikroskop und die Relation Rauhigkeit-Glanz wird im Abschnitt III.4.3. berichtet.

Die Bilderserie 20 - 23 zeigt eine Auswahl von 4 Querschliffen der Überzüge aus diesem Badtyp. Die Inhomogenitäten der geätzten Schliffe, die mit großer Wahrscheinlichkeit den Körnern des Metalls entsprechen, zeigen hier nicht den gleichen Verlauf wie die Kristallitgrößen in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen.

Bei den Überzügen, die aus diesem Badtyp abgeschieden wurden, konnte kein Zusammenhang zwischen dem Glanz und der Korn- bzw. Kristallitgröße festgestellt werden.

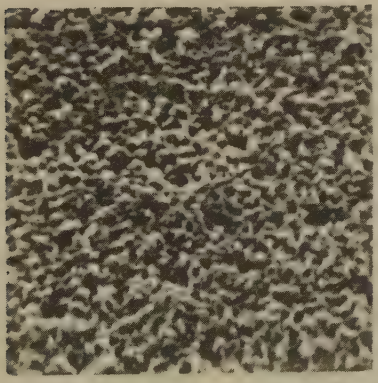


Bild 20: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes von Kupfer aus dem Glanz-Kupferbad
$i = 10^{-2}$ Acm^{-2}, T = 22 °C.
V = 10 500 x

Bild 21: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes von Kupfer aus dem Glanz-Kupferbad
$i = 4 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2}, T = 22 °C.
V = 10 000 x

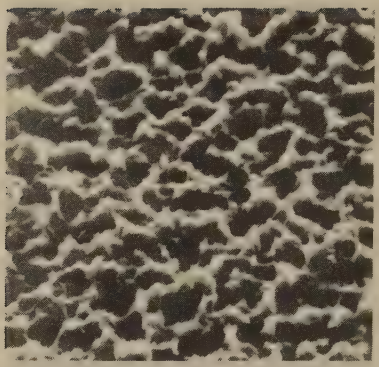


Bild 22: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes von Kupfer aus dem Glanz-Kupferbad
$i = 2 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2}, T = 40 °C.
V = 10 000 x

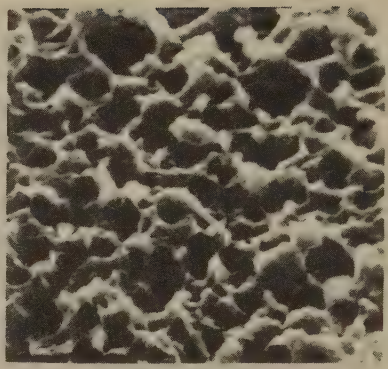


Bild 23: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes von Kupfer aus dem Glanz-Kupferbad
$i = 8 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2}, T = 40 °C.
V = 10 000 x

III.4. Untersuchung der strukturempfindlichen Eigenschaften

III.4.1. Härte

Die Vickershärte ist definitionsgemäß der Quotient der Prüflast F und der Mantelfläche A des bleibenden Eindrucks, den ein definierter Eindringkörper sehr hoher Härte in dem zu prüfenden Körper hervorruft. Der genormte Eindringkörper ist eine Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche, deren Spitzenwinkel - gemessen zwischen zwei gegenüberliegenden Seitenflächen - 136° beträgt. Es gilt:

$$(38) \qquad HV = \frac{F}{A} = \frac{2\,F \sin \frac{136^{\circ}}{2}}{D^2} = 1{,}854 \cdot \frac{F}{D^2}$$

mit D = Diagonale des Härteeindrucks.

Die Messung der Härte wurde mit einem Mikro-Härte-Prüfgerät DURIMET der Fa. Leitz mit konstanter Prüflast F = 15 p durch-

geführt. Jeder angegebene Härtewert HV_{15} wurde an 3 bis 5 Überzügen aus jeweils 9 Härteeindrücken $\bar{D} = (D_1 + D_2)/2$ bestimmt.

Da bei der Prüfung der Härte dünner Schichten der Einfluß des Untergrundes, auf dem das zu untersuchende Metall abgeschieden wurde, berücksichtigt werden muß, ist dafür gesorgt worden, daß die Schichtdicken der Kupferüberzüge die Mindestschichtdicke d_{min}

$$(39) \qquad d_{min} = 0{,}7 \cdot D \cdot (2 - \frac{HV_{min}}{HV_{max}})$$

mit HV_{min} = der kleinere der Härtewerte Überzug-Untergrund

HV_{max} = der größere der Härtewerte Überzug-Untergrund

übersteigen.
Diese Gleichung wurde empirisch durch Auswertung einer großen Zahl von Härtemessungen an vielen Metallkombinationen in Abhängigkeit von F und D bestimmt. Um d_{min} möglichst klein zu halten, d.h. HV_{min}/HV_{max} gegen 1 gehen zu lassen, wurden die Überzüge je nach ihrer Härte auf Messing oder Walzkupfer abgeschieden. Das Bild 24 zeigt die scheinbare Abhängigkeit der Mikro-Vickers-Härte von Kupfer der Härte HV_{15} = 113 kp/mm^2 von der Schichtdicke d auf Messing der Härte HV_{15} = 203 kp/mm^2.

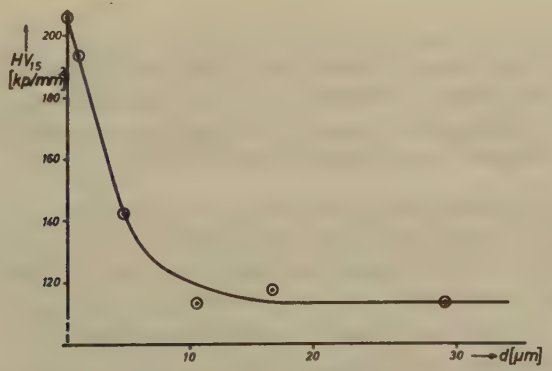
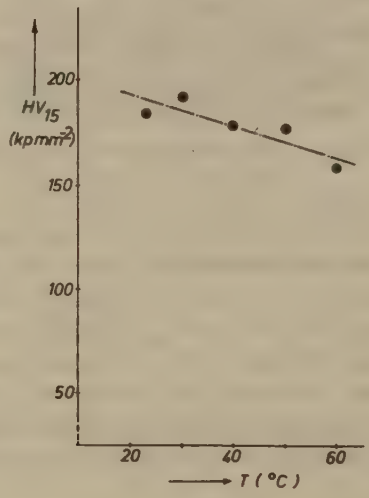


Bild 24: Scheinbare Härte von Kupfer HV_{15} auf Messing in Abhängigkeit von der Schichtdicke d.

Die Darstellung der Mikro-Vickers-Härte von Überzügen aus dem chemischen Reduktionsbad (s. Bild 25) in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T zeigt, daß die Härte dieser Überzüge mit steigender Abscheidungstemperatur leicht fällt.

Bild 25: Die Mikro-Vickers-Härte HV_{15} von Kupfer aus dem Reduktionsbad in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T.



Im Bild 26 ist die Mikro-Vickers-Härte von elektrolytisch abgeschiedenem Matt-Kupfer dargestellt. Als Abscheidungsparameter wurden die Temperatur T und die kathodische Stromdichte i variiert. Die Tendenz der Abhängigkeit ist die:

je höher die Abscheidungstemperatur, um so niedriger die Härte und je höher die Stromdichte, um so größer die Härte. Die Härte der aus diesem Badtyp abgeschiedenen Überzüge ist somit teilweise wesentlich höher als allgemein in der Literatur angegeben wird (6) (50) und stark abscheidungsabhängig. Bei hohen Stromdichten und tiefen Temperaturen werden Überzüge mit Härtewerten $HV_{15} > 150$ kp/mm^2 abgeschieden.

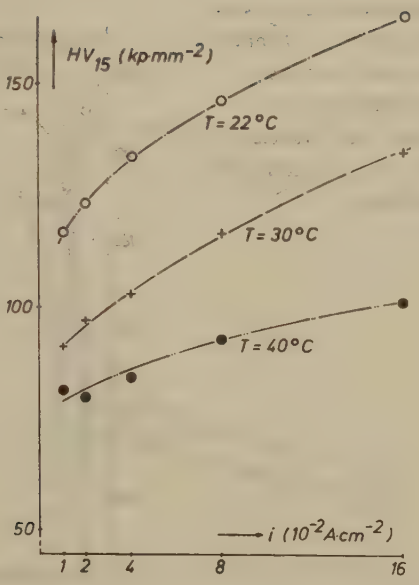


Bild 26: Die Mikro-Vickers-Härte HV_{15} von Matt-Kupfer in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T und der Stromdichte i.

Der Verlauf der Funktionen HV = HV(T,i) von Glanz-Kupferüberzügen aus dem sauren Elektrolyten ist ähnlich wie der für Matt-Kupferüberzüge (s. Bild 27). Die Härte dieser Überzüge wurde wegen des Erholungsvorganges sofort nach Beendigung der Abscheidung bestimmt.

Der Anstieg der Härte bei kleinen Stromdichten ist hier besonders ausgeprägt, um bei hohen Stromdichten einem Grenzwert zuzustreben. Nach Lagerung dieser Überzüge von etwa einem Jahr bei Zimmertemperatur (22.....32 °C) tritt eine Abnahme der Härte ein, die im Abschnitt III.5. diskutiert wird. Die Härtewerte nach dieser Lagerung in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen zeigt das Bild 28.

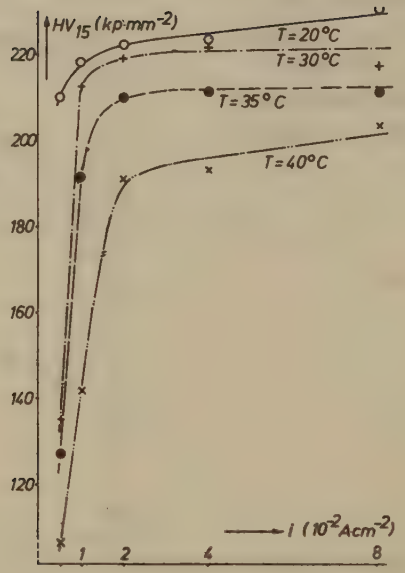
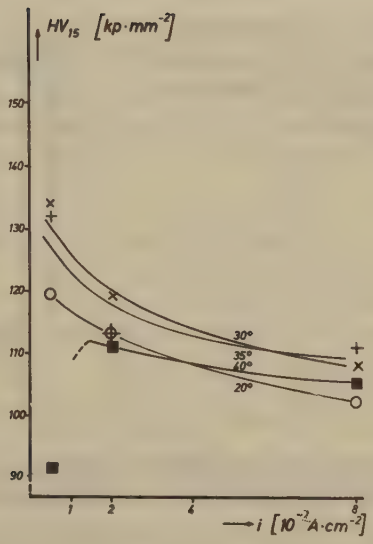


Bild 27: Die Mikro-Vickers-Härte HV_{15} von Glanz-Kupfer in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T und der Stromdichte i kurz nach der Abscheidung.

Die Darstellung im Bild 28 zeigt recht eindeutig, daß die bleibende Härte der Überzüge, die bei niedrigen Stromdichten abgeschieden wurden, höher ist als die der bei hohen Stromdichten abgeschiedenen.
Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von E. RAUB (51) und J. ELZE (52) und ist so zu deuten, daß bei geringen kathodischen Stromdichten relativ viel Fremdstoffe in den Überzug eingebaut werden.
Die Härtewerte der bei höheren Stromdichten ($i > 10^{-2}$ Acm^{-2}) abgeschiedenen Überzüge sind innerhalb der Meßgenauigkeit abscheidungsunabhängig.

Bild 28: Die Mikro-Vickers-Härte HV_{15} von Glanz-Kupfer in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T und der Stromdichte i nach einjähriger Lagerung der Überzüge.



III.4.2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bzw. des spezifischen elektrischen Widerstandes wurden die Überzüge auf chemisch vernickeltem ABS-Kunststoff abgeschieden. Im Mittel betrug die Nickelschichtdicke 1 ± 0,5 µm, die Kupferschichtdicke 10 + 5 µm.

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes wurde mit einer Vierpol-Strom-Spannungs-Methode durchgeführt. Das Schaltbild der Meßanordnung zeigt das Bild 29. Durch den Überzug S fließt über die Stromschneiden K_2 ein Strom, dessen

Spannungsabfall an einem bekannten Widerstand R_N bestimmt wird. Der Spannungsabfall des Stromes am Überzug wird stromlos über die Potentialschneiden K_1 gemessen, mV ist ein Millivoltmeter.

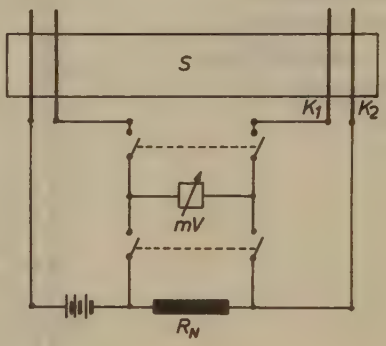


Bild 29: Meßanordnung zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes.

Der gemessene Gesamtwiderstand $R = \Delta U/J$ kann in guter Näherung im Ersatzbild als Parallelschaltung der Einzelwiderstände der Nickel- und Kupferschicht bestimmt werden. Es gilt dann für den spezifischen elektrischen Widerstand des Kupfers ϱ_{Cu}:

$$\varrho_{Cu} = \frac{\varrho_{Ni} \cdot t_{Cu} \cdot R \cdot b}{\varrho_{Ni} \cdot (l - t_{Ni}) \cdot R \cdot b} \tag{40}$$

mit

ϱ_{Ni} = spezifischer elektrischer Widerstand des Nickels $\approx 7 \cdot 10^{-6}$ $\Omega \cdot$cm,

t_{Cu} = Schichtdicke des Kupferüberzuges,

b = Breite des Streifens S,

l = Länge des Streifens S,

t_{Ni} = Schichtdicke des Nickelüberzuges.

Die Bestimmung der Schichtdicke der Kupferniederschläge erfolgte nach drei verschiedenen Methoden: dem Beta-Rückstrahlverfahren, dem Verfahren der örtlichen anodischen Ablösung und durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen am Querschliff. Die Ergebnisse der Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 23 °C sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Elektrolyttyp	Abscheidungsparameter T (°C)	Abscheidungsparameter i (10^{-2} Acm^{-2})	spezifischer elektrischer Widerstand (10^{-6} Ωcm)
chem. Reduktionsbad	20	-	2,31
	40	-	2,46 (± 8 %)
	60	-	2,36
saures Matt-Kupferbad	23	16	2,51
	30	4	2,14 (± 7 %)
	40	2	2,00
saures Glanz-Kupferbad	22	8	1,91
	30	2	1,92 (± 5 %)
	40	0,5	2,04

Tab. 3: Spezifischer elektrischer Widerstand von Kupferüberzügen nach 6-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Wegen der relativ hohen Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicke ist es unmöglich, aus dem Verlauf der spezifischen elektrischen Widerstände auf den Fehlordnungscharakter zu schließen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Mattkupfer nicht immer besser ist als die von Glanz-Kupferüberzügen, was vielfach behauptet wird (6).

III.4.3. Glanz

Der hier diskutierte und gemessene Glanz erhebt nicht den Anspruch, völlig dem "subjektiven Glanzempfinden" eines Metalls zu entsprechen. Die Messung des Glanzes mit dem unten beschriebenen Glanzmeßgerät kann jedoch dazu dienen, technische Glanzeffekte quantitativ zu erfassen.
H. SCHLÖTTERER (33) hat an mechanisch polierten Nickelproben

gezeigt, daß der subjektive Glanz den objektiven Glanzmeßzahlen bei Glanzwerten über 40 % auf etwa 10 % genau entspricht.

Der Glanz der Überzüge wurde hier mit einem Glanzmeßgerät FOTOFLEX der Fa. KOHAUT bestimmt. Das Meßverfahren kann wie folgt skizziert werden:

Das von einer Lichtquelle divergent ausgehende, polychromatische Licht der Intensität J_o fällt als paralleles Lichtstrahlbündel unter $\alpha = 45^\circ$ auf die zu untersuchende ebene Metalloberfläche, wird teilweise von dieser mit der Intensität J_{ref} unter 45° und teilweise diffus unter anderen Raumwinkeln reflektiert (J_{dif}). Die Lichtströme werden mit Photoelementen gemessen, und es wird der Quotient $\frac{J_{ref}}{J_{ref} + J_{dif}}$ als Glanz G angezeigt. Willkürlich wird der Glanz einer hochglanzpolierten Silberoberfläche gleich G = 100 % gesetzt; der Glanz hochglanzpolierten Kupfers beträgt 96 %.
Wie im Kapitel II.3. ausgeführt, wird nach theoretischen Überlegungen der Glanz durch Oberflächenrauhigkeiten stark beeinflußt, vergl. Gl. (33a). Die ausgezogene Kurve im Bild 30 gibt den theoretischen Verlauf des Glanzes G in Abhängigkeit von der Kerbentiefe t wieder. Hierbei wurde $J_o \cdot R \cdot a \cdot N$ gleich 0,96 gesetzt und unberücksichtigt gelassen, daß nach Gl. (35) die

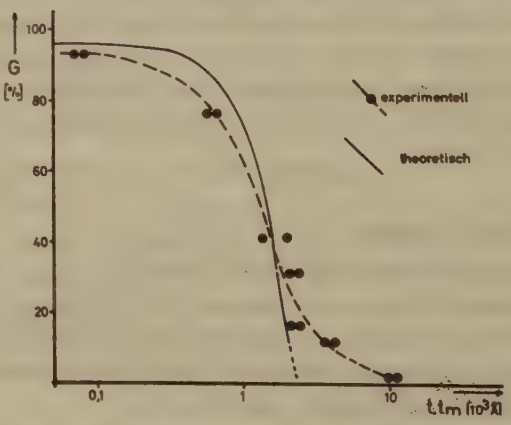


Bild 30: Theoretische und experimentell bestimmte Abhängigkeit des Glanzes G von der Kerbentiefe t bzw. der mittleren Rauhtiefe t_m.

Polydispersität der Kerbenabstände, Kerbenbreiten und Kerbentiefen den Glanz zusätzlich verkleinert.

Die experimentelle Bestimmung der mittleren Kerbentiefe $\bar{t}$ erfolgte als mittlere Rauhtiefe t_m nach einem Oberflächentastverfahren und rasterelektronenmikroskopisch.
Da es den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei auf eine Beschreibung des Oberflächentastgerätes verzichtet und auf eine zusammenfassende Publikation verwiesen (53). Das benutzte Tast-Schnittgerät, ein PERT-O-Meter, ist in der Lage, neben dem geschriebenen Profil der Oberfläche die mittlere Rauhtiefe t_m zu messen. Die mittlere Rauhtiefe sei hier definiert als

$$t_m = \frac{2 \sum | t_i |}{n} \qquad i = 1,2,3 \ldots n \,, \tag{41}$$

wobei t_i die Abweichung des Profils von der Mittellinie an der Stelle i ist. Die Meßlänge sei hierzu in n gleiche Teile eingeteilt.

Dem Auflösungsvermögen eines Tast-Schnittgerätes bei der Untersuchung der Morphologie von Überzügen werden dadurch Grenzen gesetzt, daß die die Oberfläche abtastende Diamantspitze einen Auflagedurchmesser von etwa 5 µm besitzt.

Das Raster-Elektronenmikroskop besitzt eine Vorrichtung, die es gestattet, das Signal längs einer Linie, d.h. Intensitätsfunktion $J = J_o \cdot (\delta + \eta)$, auf einem separaten Oszillographen zu verfolgen. Der Primärelektronenstrahl mit einem Durchmesser von etwa 100 Å auf der Probe tastet hierbei die Probenoberfläche wesentlich "störungsfreier" als die Diamantnadel des Tastgerätes ab; das Stufenauflösungsvermögen beträgt etwa 20 Å.

Durch Eichung des Oszillographensignals mit Kupferoberflächen bekannter Rauhtiefe ist es unter sonst konstanten Bedingungen möglich, das Profil von Überzügen unbekannter Rauhtiefe zu bestimmen. Das Bild 31 zeigt drei Intensitätsfunktionen - Signale des Oszillographen -, die drei Kupferoberflächen unterschiedlicher Rauhtiefe entsprechen. Die Funktion ist in x-Richtung stark komprimiert.

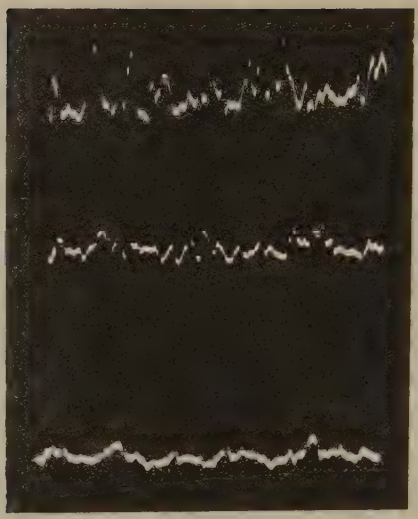


Bild 31: Oszillographensignal des Raster-Elektronenmikroskops längs einer Linie, gezeigt an 3 Kupferüberzügen unterschiedlicher Rauhigkeit.

Die Abhängigkeit des Glanzes G von der experimentell gemessenen mittleren Rauhtiefe t_m ist neben der theoretisch bestimmten Kurve ebenfalls im Bild 30 festgehalten. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist bis zu $t < 2000$ Å relativ gut, insbesondere, da der durch die Gl. (35) beschriebene Einfluß der Polydispersität der Kerbentiefen auf den Glanz nicht berücksichtigt werden konnte.

Nach diesen Untersuchungen wird nicht angezweifelt werden können, daß der Glanz metallischer Kupferüberzüge wesentlich durch Morphologieinhomogenitäten mit mittleren Rauhtiefen von 200 bis 2000 Å bestimmt wird. Die für den Glanz interessanten Inhomogenitäten sind damit wesentlich kleiner als die Wellenlänge sichtbaren Lichtes.

Der Glanz der aus dem stromlosen und nichtinhibierten Elektrolyten abgeschiedenen Überzüge ist im gesamten T,i-Gebiet unter G = 5 %.
Das Bild 32 zeigt den Glanz G von Kupferüberzügen aus dem Glanz-Kupferbad in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Stromdichte i. Die bei T = 20 °C abgeschiedenen Überzüge sind im gesamten Stromdichtebereich hochglänzend ($G \geq 90$ %), die

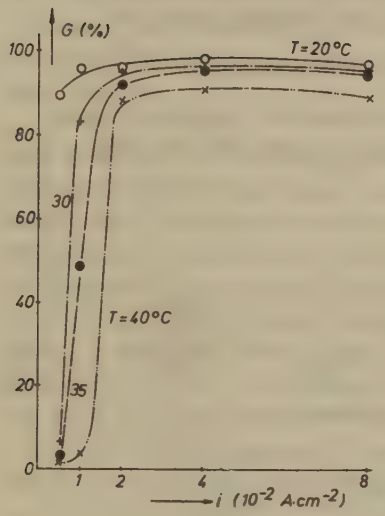


Bild 32: Der Glanz G von Glanzkupfer in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen.

bei hohen Temperaturen und niedrigen Stromdichten abgeschiedenen Überzüge sind matt.
Die Änderung des Glanzes von beispielsweise G = 2 % auf G = 90 % von der Stromdichte ist bei bestimmten Elektrolyttemperaturen quasi sprunghaft.

III.5. Untersuchung der Erholungserscheinungen

Die Erholung der Mikroeigenspannungen und der Härte bei Zimmertemperatur von elektrolytisch abgeschiedenen Glanzkupferüberzügen wurde erstmals von H. BINDER (12) publiziert; über die Erholung der Härte eines anderen kubisch-flächenzentrierten Edelmetalls nur wenig niedrigerer Rekristallisationstemperatur - elektrolytisch abgeschiedenem Glanzsilber - wurde von J. FISCHER (54) und G. HEILMANN (55) berichtet.
Die o.g. Autoren beschränken sich in ihren Arbeiten lediglich auf die Feststellung der Erholung bei Zimmertemperatur, ohne diesen Vorgang experimentell näher zu untersuchen oder ihn theoretisch zu diskutieren.

Eine Erholung der Mikroeigenspannungen und der strukturempfindlichen Eigenschaften bei Zimmertemperatur kann, von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kupferüberzügen, nur bei Glanzkupfer festgestellt werden.

Das Bild 33 zeigt in üblicher Darstellung die reziproken Breiten ß* über den reziproken Netzebenenabständen d* für vier

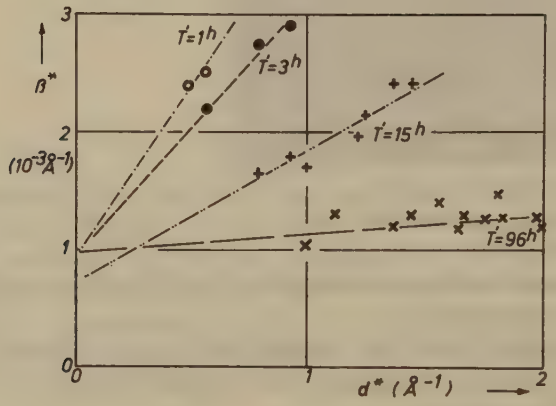


Bild 33: Reziproke Linienbreiten ß* in Abhängigkeit von den reziproken Netzebenenabständen d* von 4 Glanz-Kupferüberzügen.

Kupferüberzüge, die unter den gleichen Bedingungen ($T = 20\ ^{\circ}C$, $i = 6 \cdot 10^{-2}\ A \cdot cm^{-2}$) aus dem alten Glanz-Kupferbad CUPRACID$^{(R)}$-66 abgeschieden wurden. Unter dem Begriff "alt" sei hier ein Elektrolyt verstanden, der längere Zeit im Einsatz war und dessen Gehalt an Kupfer-, Sulfat-, Chloridionen und Glanzzusatz des öfteren analysiert und ergänzt wurde. Die Exposition der vier Überzüge begann jeweils etwa 30 Minuten nach Beendigung der Elektrokristallisation, die Belichtungszeiten betrugen 1, 3, 15 und 96 Stunden.

Die Reflexe der Streudiagramme sind ausnahmslos asymmetrisch und nur sehr ungenau zu vermessen. Der Darstellung ist jedoch eindeutig zu entnehmen, daß die Mikroeigenspannungen der Überzüge zeitabhängig sind, während die Kristallitgrößen unverändert bleiben.

Eine quantitative Interpretation dieser Experimente erweist sich als relativ schwierig, insbesondere, da man den von H. BINDER (12) gemessenen Einfluß der Röntgenstrahlung auf die Erholung nicht abschätzen kann. Aus diesem Grunde wird die Linienbreite des (111)-Reflexes für Präparate verschiedenen Alters durch jeweils eine 20-Minuten-Aufnahme bestimmt und vom konstant angesehenen Kristallitgrößeneinfluß ($D = 1100 \pm 200$ Å, $\beta_D^* \approx 0{,}90 \cdot 10^{-3}$ Å^{-1}) getrennt.
Das Bild 34 zeigt die nun direkt zu den Gitterverzerrungen $\bar{\varepsilon}$ bzw. Mikroeigenspannungen $\bar{\sigma}$ proportionalen korrigierten, reziproken Breiten β_K^* in Abhängigkeit von der Zeit. Kurz nach Been-

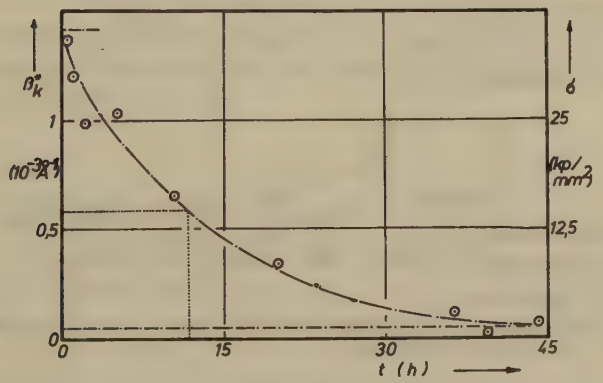


Bild 34: Korrigierte reziproke Breiten β_K^* in Abhängigkeit von der Zeit t.

digung der Elektrokristallisation ist das kubisch-flächenzentrierte Gitter der Kupferkristallite stark verzerrt, die errechneten Mikroeigenspannungen betragen über 30 kp/mm^2.

Nach einer Lagerung von etwa 40 Stunden bei Zimmertemperatur ist der Niederschlag praktisch spannungsfrei ($\sigma \leq 2$ kp/mm^2), die Relaxationszeit dieses Vorganges beträgt etwa 12 Stunden.

Die Erholung der Mikroeigenspannungen läßt vermuten, daß die strukturempfindlichen Eigenschaften ebenfalls Erholungserscheinungen zeigen. Nach den theoretischen Überlegungen sind - wie im Kap. II.3. Gl. (24) und Tab. 1 ausgeführt - die Mikrohärte und der spezifische elektrische Widerstand zur Untersuchung dieses Phänomens besonders geeignet, da sie einerseits meßtechnisch gut bestimmbar sind und andererseits stark von der Kristallbaufehlerdichte abhängen.

Bild 35 zeigt die zeitliche Abnahme der Mikro-Vickers-Härte eines Glanz-Kupferniederschlages, der bei $i \approx 12 \cdot 10^{-2}$ A·cm^{-2} und T = 20 °C aus einem alten Elektrolyten abgeschieden wurde.

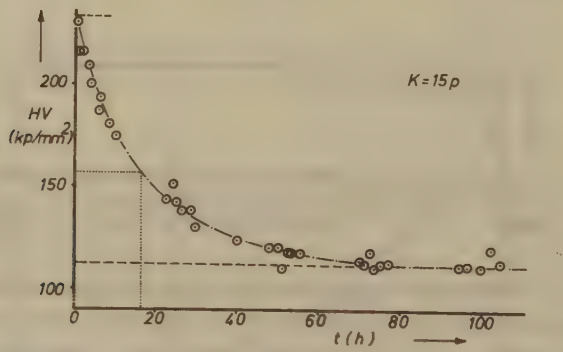


Bild 35: Abnahme der Mikro-Vickers-Härte von Glanz-Kupferüberzügen.

Unter der Voraussetzung, daß man in guter Näherung die Härte eines Niederschlages als Summe zweier Terme auffassen kann, folgt mit Gl. (24) und (25)

$$(42) \quad HV = HV_o + HV_t(t) = (HV_o + a_1 \cdot \bar{D}^{-1/2}) + a_2 \cdot \bar{\sigma}(t)$$

mit a_1, a_2 = Konstanten

$\bar{D}$ = mittlere Kristallitgröße

$\bar{\sigma}$ = mittlere Mikroeigenspannung

t = Zeit.

Der erste Term HV_o ist zeit- und spannungsunabhängig, der zweite Term ist zeit- und spannungsabhängig. Für die Härteänderung kann eine Relaxationszeit von etwa 15 Stunden angegeben werden.

Scheidet man die Überzüge aus relativ frisch angesetzten Elektrolyten bei höheren Temperaturen und niedrigen Stromdichten ab, so erhält man Härteerholungskurven, die nicht mehr durch die Gleichung (36) beschrieben werden können. Die Bilder 36, 37 und 38 zeigen drei Härteerholungskurven, die in der logarithmischen Darstellung der Zeit eine Gerade darstellen müßten. Die Überzüge wurden bei T = 23 °C mit Stromdichten von i = $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2}, i = $2 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} und i = $9 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} abgeschieden.

Die Erholungstemperatur ist einmal Zimmertemperatur (Bild 36), im Bild 37: 40 °C und im Bild 38: 60 °C. Wie nicht anders zu erwarten ist, erholen sich die Überzüge bei höheren Temperaturen schneller. Auf allen Bildern ist jedoch ersichtlich, daß sich diejenigen Überzüge, die bei hohen Stromdichten abgeschieden wurden, zuerst erholen.

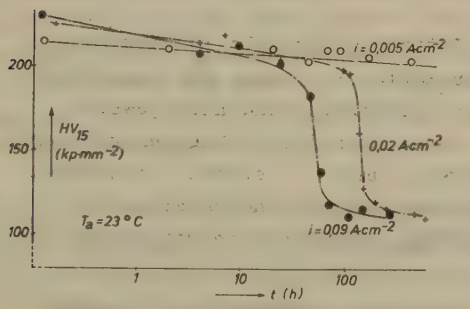


Bild 36:

Erholung der Härte HV_{15} bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Zeit t.

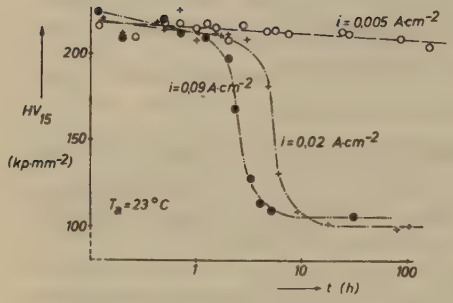


Bild 37:

Erholung der Härte HV_{15} bei 40 °C in Abhängigkeit von der Zeit t.

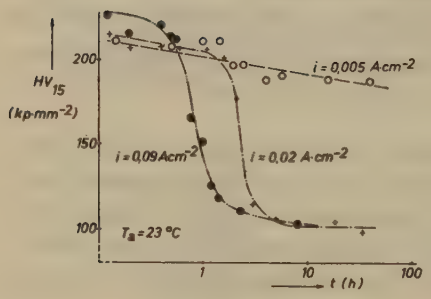


Bild 38:

Erholung der Härte HV_{15} bei 60 °C in Abhängigkeit von der Zeit t.

Noch deutlicher ist dieser Tatbestand im Bild 39 dargestellt. Hier wurde die Mikro-Vickers-Härte HV_{15} gegen die Lagerungstemperatur T_L aufgetragen. Die Überzüge sind hier jeweils nach den Härtemessungen in einem Ofen für 10 Minuten gelagert; die Ofentemperatur wurde jeweils um 10 °C erhöht. Diejenigen Überzüge, die bei niedrigen Temperaturen und unter hohen Stromdichten abgeschieden wurden, erholen sich bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Über ähnliche Ergebnisse berichten K. LÖHBERG und W. PENZENSTADTLER (59). Sie erklären eine anormale Entfestigung von

Kupfer durch Rekristallisationserscheinungen. Diese Deutung kann jedoch für den hier diskutierten Vorgang nicht richtig sein, da er auch bei Raumtemperatur stattfindet (Bild 36), die röntgenographischen Ergebnisse dagegen sprechen (D = const.) sowie durch licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen kein Hinweis für eine Kornvergrößerung vorliegt.

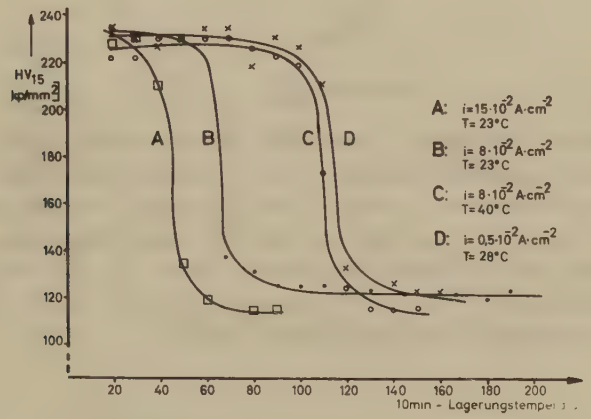


Bild 39: Die Härte HV_{15} von Glanzkupferüberzügen in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur T_L.

Der von H. BINDER (12) beobachtete Einfluß der Röntgenstrahlung auf die Erholung der Härte konnte nicht bestätigt werden, obwohl die Energie der hier benutzten Molybdän-Strahlung wesentlich größer ist als die der von BINDER verwendeten Kupferstrahlung. Das Bild 40 zeigt, daß die Erholungskurven der bestrahlten und unbestrahlten Proben identisch sind.

Analog zur Härte wurde die Erholung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Niederschläge untersucht. Die Veränderung des spezifischen elektrischen Widerstandes in Funktion von der Zeit oder der Temperatur ähnelt sehr stark der der Mikro-

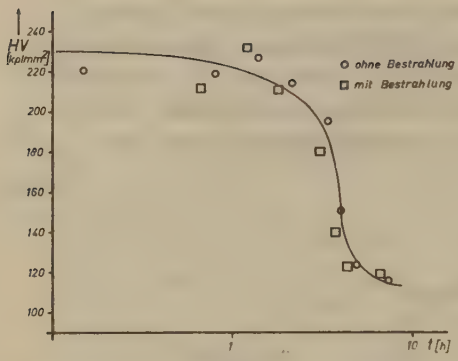


Bild 40:

Einfluß der Röntgenstrahlung auf die Erholung der Härte HV_{15} von Glanzkupfer.

Vickers-Härte. Das Bild 41 zeigt die Erholung des spezifischen elektrischen Widerstandes eines Überzuges aus dem sauren Glanzkupferbad, der bei $10 \cdot 10^{-2}$ Acm^{-2} und 23 °C abgeschieden wurde (Kurve A). Ein Überzug aus dem Kupferbad ohne Glanzzusatz zeigt keine Erholung der Härte (Kurve B). Innerhalb von einigen Stunden sinkt der spezifische elektrische Widerstand von Glanzkupfer um $\Delta\varrho \approx 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ωcm.

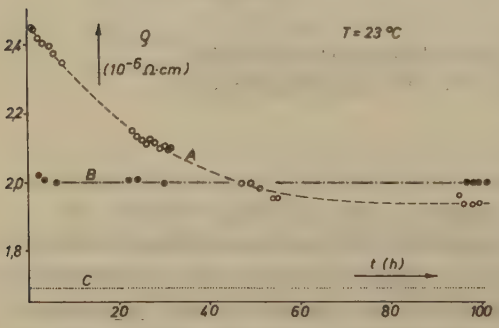


Bild 41:

Erholung des spezifischen elektrischen Widerstandes von Glanzkupferniederschlägen, die aus alten Bädern abgeschieden wurden (T_a = 23 °C, $i = 12 \cdot 10^{-2}$ $A \cdot cm^{-2}$).

Analog zur Härte läßt sich der spezifische elektrische Widerstand also ebenfalls als Summe zweier Terme schreiben, wobei der eine Term spannungs- und damit zeitunabhängig, der andere spannungs- und damit zeitabhängig ist:

(43) $$\varrho = (\varrho_0 + \varrho_1) + \varrho_2(\bar{\sigma}(t))$$

Die Relaxationszeiten der Widerstandserholung sind etwa denen der Härteerholung identisch. Scheidet man die Überzüge aus frisch angesetzten Elektrolyten ab, so zeigt sich - wie bei der Härte - eine Erholungsanomalie (Bild 42).

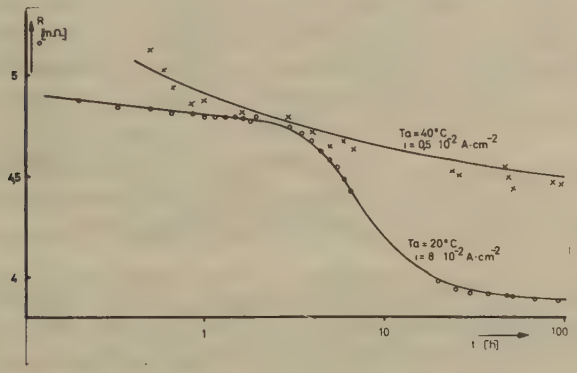


Bild 42: Erholung des spezifischen elektrischen Widerstandes von Glanz-Kupferniederschlägen, die aus frisch angesetzten Bädern abgeschieden wurden.

Überzüge, die unter harten Kristallisationsbedingungen, d.h. unter hoher Stromdichte und bei niedriger Temperatur abgeschieden wurden, erholen sich später als die, die unter milden Bedingungen kristallisiert wurden.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Kupferüberzüge untersucht, die aus verschiedenartigen Elektrolyttypen abgeschieden wurden. Verändert man die Abscheidungsbedingungen, so verändern sich auch die mittleren Kristallitgrößen und mittleren Gitterstörungen systematisch. In ähnlicher Weise verändern sich die strukturempfindlichen Eigenschaften

und der Glanz der Überzüge innerhalb relativ weiter Grenzen.

Neben den elektrolytisch abgeschiedenen Kupferüberzügen wurden chemisch erzeugte Überzüge untersucht.

Die Mikroeigenspannungen dieser Überzüge sind nahezu unabhängig von den Abscheidungsbedingungen. Die hierbei beobachteten Werte sind für Kupfer recht hoch. Hingegen findet man bei Erhöhung der Abscheidungstemperatur ein stetiges Ansteigen der Kristallitgrößen. Diese Zunahme der Kristallitgrößen mit steigender Temperatur kann wahrscheinlich durch die wesentlich bessere Beweglichkeit der Ad-Atome bei höherer Temperatur erklärt werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit der Überzüge aus diesem Bad erhöht sich zwar von etwa 0,5 $\text{Å} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei 20 °C auf etwa 10 $\text{Å} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei 60 °C, die dadurch bedingte gegenseitige Störung der pro Zeit- und Flächeneinheit entladenen Metallionen spielt offenbar nur eine untergeordnete Rolle.

Die Änderung der Kristallitgrößen und der Mikroeigenspannungen mit den Abscheidungsbedingungen der Überzüge aus dem inhibitorfreien und inhibitorhaltigen Elektrolyten zeigen starke Ähnlichkeit. Je härter die Abscheidungsbedingungen, d.h. je niedriger die Temperatur und je höher die Stromdichte, um so kleiner werden die Kristallitgrößen und um so größer werden die Mikroeigenspannungen. Die Kristallitgrößen der Matt-Kupferüberzüge sind stets größer als 500 Å und teilweise sehr groß ($D > 1500$ Å), die der Glanzkupferüberzüge sind nahe abscheidungsunabhängig.

Die im Raster-Elektronenmikroskop beobachteten Korngrößen zeigen in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen bei den Glanz-Kupferüberzügen keine eindeutigen Beziehungen, wie sie bei den Untersuchungen der Kristallitgrößen festgestellt wurden. Offensichtlich werden beim Ätzen der Überzüge die durch Kleinwinkelkorngrenzen begrenzten Kristallite als einheitliche Körner sichtbar gemacht und verfälschen das Bild (vergl. Bild 14 und 15).
Allgemein sind die röntgenographisch gefundenen Kristallitgrößen aller untersuchten Überzüge größer, als sie in der Lite-

ratur beschrieben wurden (1) (6). Diese Diskrepanz läßt sich möglicherweise durch die Verwendung einer Beugungsapparatur mit hohem Auflösungsvermögen erklären. Hinzu kommt, daß von vielen Autoren nicht mit streng monochromatischem Röntgenlicht gearbeitet wurde.
Die Mikro-Vickershärte eines Überzuges läßt sich in guter Näherung aus drei Parametern abschätzen, den Mikroeigenspannungen, der Kristallitgröße und der Dichte chemischer Gitterbaufehler. Die relativ geringe Abnahme der Härte von Kupfer aus dem Reduktionsbad in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur kann nach Gl. (25) in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen durch eine starke Erhöhung der Kristallitgröße erklärt werden.
Im Gegensatz dazu wird die Härte der aus dem Matt-Kupferbad und dem Glanz-Kupferbad abgeschiedenen Überzüge im wesentlichen durch die Mikroeigenspannungen, d.h. die Dichte physikalischer und chemischer Gitterbaufehler, bestimmt. Für beide Badtypen wurde eine starke, stetige Erhöhung der Mikroeigenspannungen der Überzüge mit steigender Stromdichte und fallender Abscheidungstemperatur festgestellt. Der gleiche funktionelle Zusammenhang konnte für die Härte in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur gefunden werden.
Der Versuch, über die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Überzüge eine Information über die Gitterbaufehlerdichte zu erhalten, ist fehlgeschlagen, da der Absolutwert des spezifischen elektrischen Widerstandes dünner Schichten bestenfalls auf $\pm$ 5 % bestimmt werden kann. Lediglich relative Widerstandsänderungen lassen sich sehr genau messen.

Der Glanz ist ein reiner Oberflächeneffekt. Er ändert sich im Gegensatz zu anderen gemessenen Abhängigkeiten praktisch unstetig mit der Stromdichte bei höheren Abscheidungstemperaturen. Nach der durchgeführten groben Abschätzung und der Messung des Zusammenhanges mittlere Rauhtiefe - Glanz gilt, daß die den Glanz bestimmenden und verändernden Morphologieinhomogenitäten mittlere Rauhtiefen von etwa 200 bis etwa 2000 Å besitzen. Hochglänzende Überzüge (G $>$ 90 %) haben demnach mittlere Rauhtiefen, die kleiner sind als etwa 200 Å. Eine exaktere Prüfung der Re-

lation $G = G(t_m)$ wäre nur möglich, wenn man die Wellenlänge des bei der Glanzmessung benutzten monochromatischen Lichtes variieren könnte.

Die Rauhtiefe von 200 Å ist um etwa eine Größenordnung kleiner als die Korn- bzw. Kristallitgröße. Da Glanz-Kupferüberzüge während der Abscheidung zu jeder Zeit hochglänzend sind, folgt hieraus, daß entweder die Polydispersität der Kristallite und Körner sehr groß ist oder ein Wachsen der großen Kristallite auf Kosten der kleinen während des Kristallisationsvorganges - eine Rekristallisation - stattfindet.
Die Erholung der Glanzkupferüberzüge gestattet es, Informationen über die Art und Konzentration verschiedener Gitterbaufehler zu erhalten. Wie schon H. BINDER fand, wird die Erholung in erster Linie durch einen zeitlichen Abbau der starken Gitterstörungen der Kupferüberzüge hervorgerufen. Wegen der geringen Beweglichkeit arteigener und artfremder Atome in Kupfer bei Zimmertemperatur kann dieser Tatbestand nur durch Auslöschung und Rekombination null- und eindimensionaler physikalischer Gitterbaufehler erfolgen, die bei Zimmertemperatur relativ gut beweglich sind.

H. BINDER hat die Erholung pauschal durch das Ausheilen von Versetzungen gedeutet. Wie im folgenden ausgeführt wird, kann diese Deutung nur teilweise richtig sein.
Der spezifische elektrische Teilwiderstand ϱ_1 der MATTHIESSENschen Regel dürfte in erster Näherung durch Fremdatome im Gitter und an Korngrenzen, ϱ_2 durch null-, ein- und zweidimensionale Gitterbaufehler hervorgerufen werden. Würde der Erholungsbetrag des spezifischen elektrischen Widerstandes $\Delta\varrho$ von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-6}\,\Omega \cdot$cm allein durch den Einfluß von Versetzungen hervorgerufen werden, so müßte die Versetzungsdichte nach

$$(44) \qquad \Delta\varrho = \varrho_2 = 0{,}50 \cdot 10^{-6} = 0{,}4 \cdot N \cdot 10^{-20}$$

etwa $N = 10^{14}$ Versetzungen pro cm^2 betragen. Nach H. MECKING und K. LÜCKE (60) sind in Metallen maximal Versetzungsdichten von $10^{11} \leq N \leq 10^{12}\ cm^{-2}$ existent. Da $N = 10^{14}$ somit mit Sicher-

heit um wenigstens zwei Zehnerpotenzen zu groß ist, folgt daraus zwangsläufig, daß $\Delta\varrho = \varrho_2$ und damit die Erholung nicht allein durch Versetzungen, sondern auch durch andere physikalische leichtbewegliche Gitterbaufehler bestimmt wird.

Der zweite Tatbestand, der für die Existenz nulldimensionaler Gitterbaufehler spricht, ist die Härteerholungsanomalie, die nur bei Überzügen auftritt, die unter relativ harten Abscheidungsbedingungen aus alten Elektrolyten abgeschieden wurden. Wahrscheinlich sind Veränderungen der Glanzzusätze unter Bildung analytisch nicht bestimmbarer Zersetzungsprodukte und deren Einfluß auf die Inhibition der Kupferkristallisation dafür verantwortlich zu machen.
Wie beispielsweise die Abhängigkeit der Härte vom Logarithmus der Zeit zeigt, müssen zwei verschiedene Erholungsmechanismen stattfinden. Die Erholung dieser Überzüge kann als Summe zweier Erholungsvorgänge mit sehr unterschiedlichen Relaxationszeiten gedeutet werden, wobei der Vorgang mit der großen Relaxationszeit $1/\alpha_1$ den mit der kleinen $1/\alpha_2$ erst nach der Zeit t_o auslöst:

$$(45) \qquad HV(t) = HV_o + HV_1 \cdot e^{-\alpha_1 t} + HV_2 \cdot e^{-\alpha_2 (t-t_o)} \quad ,$$

wobei für $t < t_o$ für den letzten Summanden Null zu setzen ist.

Unter der Voraussetzung, daß neben anderen Baufehlern wenigstens Zwischengitteratome, Leerstellen und Stufenversetzungen im Gitter vorhanden sind, kann der Erholungsprozeß im vereinfachten Schema auf folgende Weise erfolgen:

a) Zwischengitteratom + Leerstelle ⟶ reguläres Gitteratom

b) "positive" Versetzung + "negative" Versetzung ⟶ reguläres Gitteratom, Leerstelle oder Zwischengitteratom

c) Wanderung von Versetzungen, Leerstellen und Zwischengitteratomen an Kristallitgrenzen, Polygonisation

Nach diesen möglichen Mechanismen können also während des Erholungsvorganges nulldimensionale Gitterbaufehler entstehen. Da

das Klettern von Stufenversetzungen in Kupfer relativ schwierig ist, können je nach Versetzungsanordnung teilweise mehr Leerstellen und teilweise mehr Zwischengitteratome gebildet werden.
Diese Gitterbaufehler rekombinieren nun ihrerseits mit den ursprünglich im Gitter existenten, noch nicht nach a) ausgelöschten Fehlern. Die Erholungsanomalie könnte damit so erklärt werden, daß zuerst eine Wechselwirkung der ursprünglich vorhandenen Leerstellen und Zwischengitteratome und eine Rekombination von Versetzungen stattfindet, dann aber eine Wechselwirkung im Kupfer neu gebildeter und bereits vorhandener nulldimensionaler Gitterbaufehler vonstatten geht.
Die Verschiebung der Relaxationszeiten zu kleineren Werten hin bei Erhöhung der Stromdichte und Erniedrigung der Abscheidungstemperatur steht in einem ursächlichen Zusammenhang mit den Konzentrationen der nulldimensionalen Gitterbaufehler im Überzug. Eine Entscheidung, ob es sich um Leerstellen oder Zwischengitteratome handelt, kann nicht gefällt werden.

V. Fehlerbetrachtung

Da aus den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen der Strukturparameter und der Eigenschaften der Überzüge trivalente Beziehungen zwischen den Abscheidungsbedingungen, der Struktur und den Eigenschaften geknüpft werden, ist es notwendig zu wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit bei einer Stichprobe ist, d.h. einer Anzahl von Messungen aus dem Universum aller möglichen Messungen, die Meßgröße quantitativ zu erfassen.
Hierzu wurden die Meßwerte der zu bestimmenden Größe in ein Wahrscheinlichkeitsdiagramm eingetragen. Im Wahrscheinlichkeitsdiagramm ist die nach Größen geordnete Anzahl der Meßwerte mit dem Ergebnis Z_i so transformiert, daß die integrierte Gauß'sche Verteilungskurve - die Ogive - eine Gerade in Abhängigkeit der Meßwerte ergibt. Hierbei wurde angenommen, daß n Messungen das Universum - die Gesamtheit aller möglichen Meßwerte - in $n + 1$ gleiche Gruppen einteilen. Das bedeutet, daß man annimmt, daß $1 \cdot \frac{100}{n+1}$ (%) der möglichen Werte

unterhalb des kleinsten gefundenen Wertes, daß $2 \cdot \frac{100}{n+1}$ (%) der möglichen Werte unterhalb des zweitkleinsten gefundenen Wertes liegt, usw.

Durch die auf diese Weise geordneten, in das Diagramm eingetragenen Werte, die untransformiert eine integralförmige Ogive ergeben würden, wird die beste Gerade gelegt. Unter Voraussetzung einer Gauß'schen Verteilung des Universums aller Meßwerte liegen sowohl diese Werte als auch die Werte der Stichprobe auf der gleichen Geraden. Der Schnittpunkt der Geraden mit der 50%-Linie ist der Mittelwert der Messung $\overline{Z}$, die Steigung der Geraden ist ein Maß für die Standardabweichung s. Das Intervall von 16 % bis 84 % Wahrscheinlichkeit wird der doppelten Standardabweichung 2s zugeordnet.

Das Bild 43 zeigt eine Darstellung von 9 gemessenen Eindruckdiagonalen D bei der Härtebestimmung im Wahrscheinlichkeitsdiagramm. Als Mittelwert ergibt sich $\overline{D} = 16{,}34 \cdot 10^{-4}$ cm, als Standardabweichung $s = \Delta D = 0{,}62 \cdot 10^{-4}$ cm. Der mittlere zufällige Fehler der Härte HV_{15} ergibt sich so zu etwa 7 %.

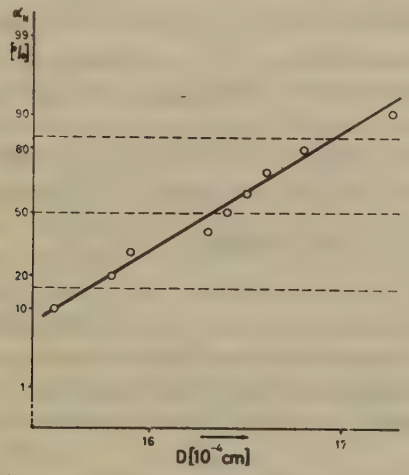


Bild 43:
Meßpunkte der Eindruckdiagonale D im Wahrscheinlichkeitsdiagramm.

Aus den in dieser Art dargestellten Meßwerten ergab sich, daß die Varianz der Messungen an einem Überzug stets wesentlich kleiner ist als die, welche an verschiedenen Überzügen, die

unter völlig "gleichen" Bedingungen abgeschieden wurden, gefunden wurde. Diese Beobachtung deckt sich völlig mit der von J. ELZE (58).
Offenbar beeinflussen neben der Elektrolytzusammensetzung, der Stromdichte und der Temperatur und der Elektrolyt- bzw. Warenbewegung andere z.Z. völlig unbekannte Parameter die Abscheidung. Aus dieser Sicht scheint es völlig unnötig zu sein, den Meß- und Auswerteaufwand, beispielsweise die Bestimmung des röntgenographischen Homogenitätsbereiches durch FOURIER-Analyse von Reflexen mehrerer Ordnungen, zu erhöhen.

Die bestimmten mittleren, zufälligen Fehler - ausgedrückt durch die Varianz - sind in der Tabelle 4 angegeben.

Strukturparameter, Eigenschaften	mittlerer, zufälliger Fehler $s/\overline{z}$ (%)	
	an einem Überzug	an verschiedenen Überzügen
Gitterstörungen	± 20 %	± 50 %
Kristallitgrößen	± 20 %	± 50 %
Härte HV_{15}	± 6 %	± 20 %
spezifische elektrische Leitfähigkeit	± 6 %	± 15 %
Änderung d.spezif. elektr. Leitfähigkeit	± 0,2 %	-
Glanz	± 1 %	± 10 %

Tab. 4: Die Meßgenauigkeit der Strukturparameter und der Eigenschaften.

Die in der Tabelle angegebenen Fehler zeigen, daß die Tendenz der Änderung einer Größe bei Variation einer anderen sehr gut bestimmt werden kann und rechtfertigen somit die in der im Kap. IV skizzierten Behauptungen.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, die trivalenten Beziehungen zwischen den Abscheidungsbedingungen, der Struktur und bestimmten Eigenschaften stromlos und elektrolytisch abgeschiedener Kupferüberzüge zu bestimmen.

Durch röntgenographische und raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde gefunden, daß die Kristallit- und Korngrößen und mittlere Gitterstörungen in Abhängigkeit vom Badtyp und den Abscheidungsbedingungen systematisch verändert werden. In der Regel gilt, je geringer die Abscheidungstemperatur und je höher die kathodische Stromdichte, um so größer sind die Gitterstörungen und um so kleiner sind die Kristallitgrößen.

Wie nach theoretischen Überlegungen erwartet, besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen Strukturparametern - der Primärstruktur - und den Eigenschaften, der Härte und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.
Der Glanz der Überzüge erwies sich als reiner Morphologieeffekt (Sekundärstruktur); er wird von Oberflächenhomogenitäten mit Rauhtiefen von 200 - 2000 Å bestimmt.

Erholungsvorgänge in elektrolytisch abgeschiedenen Glanz-Kupferüberzügen bewirken eine zeitliche Abnahme der Gitterstörungen, der Härte und des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur. Die Erholung erfolgt nicht immer nach einer ARRHENIUS-Gleichung. Aus dieser Erholungsanomalie und dem Betrag der Erholung des spezifischen elektrischen Widerstandes kann geschlossen werden, daß in diesen Kupferüberzügen nulldimensionale Gitterbaufehler in hoher Konzentration vorhanden sein müssen.

Die Relaxationszeiten der Erholungsvorgänge sind neben der Erholungstemperatur abhängig von den Abscheidungsbedingungen der Überzüge.

VII. Literaturhinweise

(1) Raub, E. u. K. Müller: Grundlagen der Metallabscheidung. Handbuch der Galvanotechnik I, 9-178 (1963).

(2) Gerischer, H.: Zur Kinetik der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Metallen in wässriger Lösung. Electroch. Acta 2, 1 (1960).

(3) Kossel, W.: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Leipz. Vorträge Quantentheorie und Chemie (1928).

(4) Stranski, I.N.: Zur Theorie des Kristallwachstums. Z.phys.Chem.(A) 136, 259 (1928); 142, 453 (1929).

(5) Gerischer, H.: Zur Kinetik der Ag/Ag ad-Elektrode. Proc. IX. Meet.Int.Con.Electrochem.Thermodyn.Cin., Paris, 352 (1957).

(6) Fischer, H.: Elektrokristallisation von Metallen. Z. Elektrochem. 59, 612 (1955).

(7) Lorenz, W.: Zur Theorie des elektrochemischen Kristallwachstums. Z.phys.Chem. 202, 275 (1953).

(8) Stranski, I.N. u. R. Kaischev: Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kristallchen. Z.phys.Chem. (B) 26, 100 (1934).

(9) Elze, J.: Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit elektrolytisch erzeugter Metallschichten. - Unveröffentlichte Ergebnisse.

(10) Stranski, I.N.: Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle. Z.phys.Chem.(B) 11, 342 (1931).

(11) Volmer, M.: Das elektrolytische Kristallwachstum. Actualites Sci.Ind. 85 (1933).

(12) Binder, H.: Über den Zusammenhang zwischen Eigenspannungen, Textur und Härte in elektrolytisch erzeugten Kupferschichten. Diss. TH Karlsruhe (1960).

(13) Wiegand, H. u. K. Schwitzgebel: Eigenspannungen, Kristallitgröße und Texturen in galvanischen und chemischen Nickelschichten und ihr Zusammenhang mit mechanischen und technologischen Werkstoffkenngrößen. Metall 21, 1024-38 (1967).

(14) Dale, J.J.: The Structure of Electrodeposits. Metal Fin. 52, 7,52 und 8,67 (1954).

(15) Alexander, L.E. und H.P. Klug: Determination of Cristallic Sice with X-Ray Spectrometer. J.appl.Phys. 21, 137 (1950).

(16) Schöning, F.R.L., J.W. van Niekerk und R.A.W. Haul: Influence of the Apparatus Function on Cristallite Size Determination with Geiger Counter Spectrometer. Proc.Phys.Soc.B, 65, 528 (1952).

(17) Vogel, W.: Gitterstörungen I. und II. Art in binären Legierungen und komplexen Metallverbindungen. Diplom-Arbeit, FU Berlin (1967).

(18) Scherrer, P.: Bestimmung der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Göttinger Nachr., Math.-Phys. 98-100 (1918).

(19) Hornbogen, E. und H. Warlimont: Metallkunde. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1967).

(20) Hornbogen, E. und W.A. Meyer: Die Grundmechanismen der Härtung und ihre Kombination zur Deutung der mechanischen Eigenschaften von hochfesten Legierungen. Metall 22, 891-900 (1968).

(21) Keh, A.S.: Direct Observation of Imperfections in Cristals. J. Wiley and Sons, London (1962), S. 226.

(22) Petch, N.J.: J. Iron Steel Inst. 174, 25 (1953).

(23) Sommerfeld, A. und H. Bethe: Elektronentheorie der Metalle. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1967).

(24) Bross, H.: Elektronentheorie der Metalle. In A. Seeger: Moderne Probleme der Metallphysik. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1965).

(25) Segall, B.: Phys. Rev. 125, 109 (1962).

(26) Jongenburger, P.: The extra-resistivity due to vacancies in Cu, Ag and Au. Appl.Sci.Res. B 3, 237 (1953).

(27) Bueren, H.G. van: Elektrischer Widerstand und plastische Deformation von Metallen. Z.f.Metallkunde 46, 272 (1955).

(28) Dexter, D.L.: Phys. Rev. 87, 768 (1952).

(29) Jongenburger, P.: Extra-resistivity due to interstitial atoms in copper. Nature 175, 545 (1955).

(30) Hunter, S.C. und F.R.N. Nabarro: The propagation of electrons in a strained metallic lattice. Proc.Roy.Soc. A 220, 542 (1953).

(31) Pawlek, F. und K. Reichel: Die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen durch Beimengungen. Metall 12, 1 (1958).

(32) Taylor, A.: X-Ray Metallography. J. Wiley and Sons, New York (1961).

(33) Schlötterer, H.: Zur Definition und Messung des Glanzes metallischer Oberflächen. Metalloberfl. 16, 81-84, 141-147 (1962).

(34) Täubert, T.: Metallphysik. Leipzig: Täubert-Verlag (1963).

(35) Böttcher, H. und M. Schubert: Unperiodische Gitterfehler bei Echelette- und Laminargittern. Optik 17, 192 (1960).

(36) Druyvesteyn, M.J.: Erholung nach Kaltverformung. Metall 13, 659 (1959).

(37) Hofmann, E.G. und H. Jagodzinski: Eine neue, hochauflösende Röntgenfeinstrukturanlage mit verbessertem Monochromator und Feinfokusröhre. Z.f.Metallkunde 46, 601-610 (1955).

(38) Seemann, E.: Eine fokussierende röntgenspektrometrische Anordnung für Kristallpulver. Ann. Phys. 59, 455 (1919).

(39) Bohlin, H.: Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulvern. Ann. Physik 61, 421 (1920).

(40) Johann, H.H.: Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen. Z. Physik 69, 185 (1931).

(41) Bialas, D.: Röntgenographische Strukturbestimmung mit Hilfe der anomalen Dispersion an ordnungsfähigen Neusilber-Legierungen. Dissertation FU Berlin (1966).

(42) Schönfeld, A.: Parakristalline Gitterstörungen in Fe-Al-Systemen. Diplomarbeit, FU Berlin (1965).

(43) Scott, R.E.: Use of Ben-Crystal-Monochromators for Isolation of $_1$ or $_2$. Rev.Sci.Instr. 35, 118 (1964).

(44) Thornton, P.R.: Scanning Electron Microscopy. London: Chapman and Hall Ltd. (1968).

(45) Seiler, H.: Einige aktuelle Probleme der Sekundärelektronenemission. Z.angew.Phys. 22, 249 (1967).

(46) Kröner, E.: Versetzungen in Kristallen. In A. Seeger: Moderne Probleme der Metallphysik. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1965).

(47) Böklen, R.: Die Ermittlung der Metallhärte - ein bildsamer Vorgang, dessen Gesetze und Zusammenhänge mit anderen technologischen Kenngrößen. Materialprüf. 8, 334 (1966).

(48) Sailer, H.: Abbildung von Oberflächen. Mannheim-Zürich: Bibliogr. Inst. (1968).

(49) Reimer, L.: Diskussionsbeitrag 2. Kolloquium über elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, Karlsruhe (1969).

(50) Pinner, R.: Galvanische Überzüge aus Kupfer und Kupferlegierungen. Saulgau: E.G. Leuze Verlag (1965).

(51) Raub, E.: Eigenschaften und Zustand galvanisch abgeschiedener Metalle mit höherem Gehalt an nichtmetallischen Fremdstoffen.
Z.f.Metallkunde 39, 33-44 (1948).

(52) Elze, J.: Abscheidungsbedingungen und Gefüge kompakter elektrolytischer Metallniederschläge.
Metall 8, 519-526 (1954).

(53) Henzold, G.: Rauheitsmessung mit elektrischen Tastschnittgeräten. DIN-Mitt. 47, 729-740 (1968).

(54) Fischer, J.: Über die bleibende Härte galvanischer Silberniederschläge. Metall 11, 485-490 (1957).

(55) Heilmann, G.: Über die Härte galvanischer Silberniederschläge. Metall 11, 515-517 (1957).

(56) Hintermann, E.E.: Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer mit Thioharnstoffinhibition.
Schweizer Archiv 35, 217-226 (1969).

(57) Williamson, G.K. und R.E. Smallman: Phil. Mag. 1, 34 (1956).

(58) Elze, J.: Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit elektrolytisch erzeugter Metallschichten.
Unveröffentlicht.

(59) Löhberg, K. u. W. Penzenstadler: Entfestigung von Kupfer und Kupfermischkristallen durch Erholung und Rekristallisation.
Vortrag Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Aachen (1970).

(60) Mecking, H. u. K. Lücke: Möglichkeiten und Grenzen der Festigkeitssteigerung metallischer Werkstoffe.
Vortrag Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Aachen (1970).

Die vorliegende Arbeit entstand in den Laboratorien der Galvanotechnik-Forschung der SCHERING AG, Berlin.

Mein besonderer Dank gilt dem Vorstand der SCHERING AG und dem Leiter der Sparte Galvanotechnik, Herrn Dir. Dr. K. Heymann, für die Möglichkeit, die Dissertation anzufertigen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Hosemann, bin ich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und für sein Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. H. Bradaczek gilt mein Dank für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Last not least danke ich allen Mitarbeitern der SCHERING AG, insbesondere Herrn Dr. M. Dettke und den Metallographinnen Frau I. Dudzik und Frau B. Brand, die mit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Am 25. November 1936 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Wilhelm Riedel und seiner Ehefrau Charlotte in Halle a/Saale geboren. Nach zwölfjähriger Schulzeit bestand ich im Frühjahr 1955 das Abitur an der Eichendorff-Schule in Berlin-Köpenick.

Mein Physikstudium begann ich im gleichen Jahr an der Berliner Humboldt-Universität und setzte es dann im Jahre 1957 an der Freien Universität Berlin fort. Nach bestandener Vordiplomprüfung fertigte ich von 1961 bis 1964 meine Diplomarbeit "Röntgenographische Untersuchungen kolloider Systeme mit einer neuen Differenzkleinwinkelstreukammer" im Fritz-Haber-Institut unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann an. Die Diplomprüfung legte ich im Januar 1964 ab.

Im Mai des gleichen Jahres trat ich in die Dienste der SCHERING AG Berlin und wurde mit metallkundlichen Aufgaben der Sparte Galvanotechnik betraut. Hier entstand ab 1966 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann die vorgelegte Dissertation.

Ich bin verheiratet und habe zwei Kinder.